

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIMSIZ KAPLAMA YÖNTEMİ İLE SERAMİK  
PARTİKÜL TAKVİYELİ NİKEL ESASLI KOMPOZİT  
KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Hasan ALGÜL**

**Enstitü Anabilim Dalı** : **METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı** : **Prof. Dr. Ahmet ALP**

**Ekim 2020**

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Hasan ALGÜL

20.10.2020

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan hocalarım sayın Prof. Dr. Ali Osman Aydın ve Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a şükranlarımı sunarım. Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde görev yapan çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarını 116M998 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), teşekkür ederim.

Sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, aileme ve eşim Figen ALGÜL'e her türlü desteği için teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLOLAR LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
YÜZEY KAPLAMANIN TARİHÇESİ .....	1
BÖLÜM 2.	
METAL KAPLAMA SİSTEMLERİ .....	7
2.1. Akımlı Kaplamalar .....	7
2.2. Akımsız Kaplamalar .....	11
BÖLÜM 3.	
NİKEL ESASLI AKIMSIZ KAPLAMA SİSTEMLERİ .....	22
BÖLÜM 4.	
NİKEL ESASLI AKIMSIZ KAPLAMA SİSTEMLERİ .....	36
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	47
5.1. NiP, NiB ve NiBP Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlama İşlem Çalışmaları .....	47

5.2. NiP, NiB ve NiBP Kaplamaların Üretimi .....	49
5.3. NiP, NiB ve NiBP Kaplamaların Oluşum Mekanizmalarının İncelenmesi .....	50
5.4. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ve SiC Takviyeli NiBP Kompozit Kaplamaların Üretimi .....	51
5.5. Isıl İşlem Prosesi .....	53
5.6. Kaplamaların Yapısal ve Morfolojik Analizleri .....	54
5.6.1. Dilatometri Çalışmaları .....	54
5.6.2. X-Ray difraksiyonu (XRD) analiz çalışmaları .....	55
5.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) çalışmaları .....	55
5.6.4. Nano indentasyon testleri .....	56
5.6.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) .....	60
5.6.6. Triboloji çalışmaları .....	60
5.6.7. Üç boyutlu yüzey profilometre çalışmaları .....	61
5.6.8. Korozyon çalışmaları .....	61
 BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	62
6.1. NiBP Kaplamaların Oluşum Mekanizması .....	62
6.2. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Takviyeli Kompozit NiBP Kaplamaların Morfolojik, Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi .....	85
6.3. SiC Takviyeli Kompozit NiBP Kaplamaların Morfolojik, Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi .....	97
 BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	110
 KAYNAKLAR .....	113
ÖZGEÇMİŞ .....	129

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Anstrong
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
CV	: Çevrimsel voltametri
CTE	: Ortalama termal genleşme katsayısı
D	: Ortalama tane boyutu
DMAB	: Dimetilaminoboran
E	: Young Modülü
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
g	: Gram
GPa	: Giga pascal
kg	: Kilogram
Hv	: Vickers sertlik
ICP-MS	: Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
L	: Litre
µm	: Mikrometret
M	: Molarite
mV	: Milivolt
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
V	: Volt
XRD	: X-ışını difraktometresi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Çeşitli kaplama proseslerinin şematik gösterimi: a) Galvanik yer değiştirme reaksiyonu, b) indirgeyici ajan kullanılarak indirgeme ve c) disproporsiyonlaşma reaksiyonu .....	23
Şekil 4.1. Akımsız kompozit kaplamalar için Guglielmi modelinin şematik gösterimi .....	37
Şekil 4.2. Akımsız nano kompozit kaplamaların çeşitli aşamalarının şematik gösterimi .....	39
Şekil 4.3. Kompozit kaplamalar için iyon adsorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi .....	40
Şekil 5.1. Çevrimsel voltametri çalışmalarında kullanılan deney düzeneği .....	51
Şekil 5.2. Anter Corporation Unitherm Model 1161 Dilatometer System dilatometre .....	54
Şekil 5.3. İndentasyon sırasında ortaya çıkan ve analizler için kullanılan değerlerin şematik görünümü .....	57
Şekil 5.4. Analizde kullanılan değerlerin yanı sıra temas derinliğinin grafiksel bir yorumunu gösteren yük ve batıcı uç deplasmanının şematik bir temsili .....	58
Şekil 6.1. NiBP kaplamaların oluşum mekanizmasının şematik gösterimi .....	63
Şekil 6.2. Alüminyum altlık üzerine farklı sürelerde biriktirilmiş akımsız Ni-B-P kaplamaların büyümesine gösteren SEM görüntüleri (a) 10 s, (b) 1 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 30 dk ve f) 60 dk .....	63
Şekil 6.3. 6XXX serisi alüminyum ve NiBP kaplanmış alüminyum numunelere ait a) % genleme, b) % uzama ve c) ortalama termal genleşme katsayısı (CTE) grafikler .....	65

Şekil 6.4. Farklı banyolara ait kalomel elektroda karşı +1200 mV aralığında 1 mV/s hızında taranmış çevrimsel voltametre eğrileri a) İndirgeyici içermeyen (Banyo 1), b) sodyum hipofosfit içeren (Banyo 2), c) DMAB içeren (Banyo 3), d) sodyumhipofosfit ve DMAB'ı birlikte içeren (Banyo 4) ve e) tüm banyolardan elde edilmiş CV eğrilerinin üst üste çizilmiş versiyonu .....	67
Şekil 6.5. Akımsız kaplamaların yüzey ve kesitinden elde edilmiş SEM görüntüleri; (a-b) NiP, (c-d) NiB and (e-f) NiBP .....	68
Şekil 6.6. Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıtma işlemi önce ve sonrasına ait XRD paternleri .....	71
Şekil 6.7. Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıtma işlemi önce ve sonrasına karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri .....	76
Şekil 6.8. Orowan eğilme (Orowan bowing) mekanizmasının şematik görünümü .....	77
Şekil 6.9. Isıtma işlemi öncesi ve sonrası akımsız nikel kaplamalarda bulunan üçlü kavşak miktarları arasındaki farkın şematik gösterimi .....	78
Şekil 6.10. Isıtma işlemi sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların farklı yük ve kayma hızlarında aşınma testi sonucunda elde edilen aşınma hızları (mm/sn); a) 100, b)200 ve c) 400 .....	80
Şekil 6.11. Isıtma işlemi sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların farklı yük ve kayma hızlarında aşınma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları (mm/sn); a) 100, b)200 ve c) 400.....	82
Şekil 6.12. NiBP kaplamalara ait 3N yük altında farklı kayma hızlarında yapılan aşınma testleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri; a) 100 mm/sn, b) 200 mm/sn ve c) 400 mm/sn .....	82
Şekil 6.13. NiBP kaplamalara ait 3N yük altında a) 100 mm/sn ve b) 400 mm/sn kayma hızında yapılan aşınma testleri sonucunda elde edilen yüksek büyütme SEM görüntüleri ve EDS analizleri ....	83
Şekil 6.14. 3N yük altında aşınma testine tabi tutulmuş NiBP kaplamaların farklı aşınma hızlarında oluşan sürtünme katsayısının aşınma mesafesine bağlı değişimi .....	85



Şekil 6.15. Ticari olarak satın alınan $\text{Si}_3\text{N}_4$ tozlarının; a) XRD paterni ve FESEM görüntüsü .....	86
Şekil 6.16. Akımsız NiBP a) $\text{SiN}_0$ ve farklı konsantrasyonlarda b) $\text{SiN}_{2,5}$ , c) $\text{SiN}_5$ , d) $\text{SiN}_{10}$ ve e) $\text{SiN}_{20}$ $\text{Si}_3\text{N}_4$ takviyeli banyolardan elde edilen numunelerin içyapı görüntüleri .....	86
Şekil 6.17. Kaplama banyosunda 20 g/L $\text{Si}_3\text{N}_4$ konsantrasyonunda elde edilen kompozit NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $\text{SiN}_{20}$ ) kaplanmış numuneye ait a-b) farklı büyütmelerde FESEM resimleri ve c) işaretli alanın EDS analizi ....	87
Şekil 6.18. Akımsız NiBP kaplamalara ait kesit görüntüleri. a) $\text{SiN}_0$ ve $\text{Si}_3\text{N}_4$ takviyeli kompozit kaplamalara b) $\text{SiN}_{2,5}$ , c) $\text{SiN}_5$ , d) $\text{SiN}_{10}$ ve e) $\text{SiN}_{20}$ .....	89
Şekil 6.19. Akımsız NiBP ve farklı konsantrasyonlarda $\text{Si}_3\text{N}_4$ takviyeli banyolardan elde edilen numunelere ait a) ısıtılma işlem öncesi ve b) ısıtılma işlem sonrası XRD paternleri .....	90
Şekil 6.20. Akımsız NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ numunelerine ait 3D profilometre analizleri: a) $\text{SiN}_0$ , b) $\text{SiN}_{2,5}$ , c) $\text{SiN}_5$ , d) $\text{SiN}_{10}$ ve f) $\text{SiN}_0$ ile $\text{SiN}_{20}$ numunelerine ait karşılaştırmalı 2D yüzey profili .....	91
Şekil 6.21. Akımsız $\text{Si}_3\text{N}_4$ takviyeli NiBP kompozit kaplamaların a) yük-penetrasyon derinliği eğrileri, b) $\text{SiN}_0$ ve c) $\text{SiN}_{20}$ nanoindentasyon testleri sonucu meydana gelen izlerin optik görüntüleri .....	92
Şekil 6.22. Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ kaplamalara ait a) aşınma hızı verileri ve b) sürtünme katsayısı grafikleri .....	93
Şekil 6.23. Akımsız NiBP kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda $\text{Si}_3\text{N}_4$ seramik partikülleri kullanılarak elde edilen NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ kaplamalara ait aşınma iz genişliği; a) $\text{SiN}_0$ , b) $\text{SiN}_{2,5}$ , c) $\text{SiN}_5$ d) $\text{SiN}_{10}$ ve e) $\text{SiN}_{20}$ .....	94
Şekil 6.24. Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ kompozit kaplamalarda aşınma izlerinin yüksek büyütmelerdeki görüntüleri; a) $\text{SiN}_0$ , b) $\text{SiN}_{2,5}$ , c) $\text{SiN}_5$ d) $\text{SiN}_{10}$ ve e) $\text{SiN}_{20}$ .....	95
Şekil 6.25. Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ kaplamaların ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri .....	96

Şekil 6.26. Ticari olarak satın alınan Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozlarının; a) XRD paterni ve FESEM görüntüsü ....	98
Şekil 6.27. Akımsız NiBP ve SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamalara ait içyapı görüntüleri; a) SiC <sub>0</sub> , b) SiC <sub>2,5</sub> , c) SiC <sub>5</sub> , d) SiC <sub>10</sub> ve e) SiC <sub>20</sub> .....	98
Şekil 6.28. SiC <sub>20</sub> numunesine ait a) ve b) yüksek büyütmelede FESEM görüntüleri ve c) işaretlenmiş bölgenin EDS analizi .....	99
Şekil 6.29. Akımsız NiBP-SiC numunelerine ait kesit görüntüleri; a) SiC <sub>0</sub> , b) SiC <sub>2,5</sub> , c) SiC <sub>5</sub> , d) SiC <sub>10</sub> ve e) SiC <sub>20</sub> .....	100
Şekil 6.30. NiBP-SiC kompozit kaplamalara ait ve kesit görüntülerinde işaretlenmiş bölgelerden alınan EDS analizleri; a) SiC <sub>2,5</sub> , b) SiC <sub>5</sub> , c) SiC <sub>10</sub> ve d) SiC <sub>20</sub> .....	101
Şekil 6.31. Akımsız NiBP ve farklı konsantrasyonlarda SiC takviyeli banyolardan elde edilen numunelere ait a) ısıtma işlem öncesi ve b) ısıtma işlem sonrası XRD paternleri .....	102
Şekil 6.32. Akımsız SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamaların a) yükpenetrasyon derinliği eğrileri, b) SiC <sub>0</sub> ve c) SiC <sub>20</sub> nanoindentasyon testleri sonucu meydana gelen izlerin optik görüntüleri .....	103
Şekil 6.33. Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kaplamalara ait a) aşınma hızı verileri ve b) sürtünme katsayısı grafikleri .....	106
Şekil 6.34. Akımsız NiBP kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda SiC seramik partikülleri kullanılarak elde edilen NiBP ve NiBP-SiC kaplamalara ait aşınma iz genişliği; a) SiC <sub>0</sub> , b) SiC <sub>2,5</sub> , c) SiC <sub>5</sub> d) SiC <sub>10</sub> ve e) SiC <sub>20</sub> .....	106
Şekil 6.35. Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kompozit kaplamalarda aşınma izlerinin yüksek büyütmeledeki görüntüleri; a) SiC <sub>0</sub> , b) SiC <sub>2,5</sub> , c) SiC <sub>5</sub> d) SiC <sub>10</sub> ve e) SiC <sub>20</sub> .....	107
Şekil 6.36. Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kaplamaların ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri .....	108

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1. Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamalarda kullanılan kimyasalların bileşimi ve kaplama koşulları .....	50
Tablo 5.2. NiP, NiB ve NiBP kaplamaların CV çalışmalarında kullanılan banyo bileşenleri .....	50
Tablo 5.3. Akımsız banyolarda üretilmiş NiBP ve NiBP-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kaplama numunelerine ait kodlar, banyo bileşimleri, banyolara çalışma koşulları .....	52
Tablo 5.4. Akımsız banyolarda üretilmiş NiBP ve NiBP-SiC kaplama numunelerine ait kodlar, banyo bileşimleri, banyolara çalışma koşulları .....	53
Tablo 6.1. Kaplamaların ICP sonuçları .....	68
Tablo 6.2. Isıl işlem öncesi ve sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların sertlik değerleri, Young modülleri ve H/E oranları	76
Tablo 6.3. Aşınma yüzeylerinden (Şekil 6.13.) elde edilmiş SEM-EDS sonuçları	84
Tablo 6.4. Isıl işlem sonrası Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> takviyeli NiBP kompozit kaplamaların karşılaştırmalı sertlik değerleri, Young modülleri ve H/E oranları ....	93
Tablo 6.5. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon deneyine tabi tutulmuş akımsız NiBP ve NiBP-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kaplamaların Tafel ekstrapolasyon eğrilerinden elde edilen sonuçları .....	97
Tablo 6.6. Isıl işlem sonrası SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamaların karşılaştırmalı sertlik değerleri, Young modülleri ve H/E oranları ...	104
Tablo 6.7. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon deneyine tabi tutulmuş akımsız NiBP ve NiBP-SiC kaplamaların Tafel ekstrapolasyon eğrilerinden elde edilen sonuçları .....	109

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Akımsız nikel kaplama, nano indentasyon, aşınma, korozyon

Akımsız nikel kaplamalar sahip olduğu üstün özellikleri sebebiyle alüminyum yüzeyinin geliştirilmesini içeren çok sayıda çalışmada konu edilmektedir. Bu tezde, ikili NiB ve NiP sisteminin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinde akımsız çok alaşımlı nikel kaplamalar seçilmiştir. Literatür araştırmasında çok alaşımlı nikel kaplamalar konusunda birçok çalışma yer alırken, bor ve fosforun birlikte bulunduğu akımsız kaplamaları konu edinen çalışmalar az sayıdadır. Bu çalışma bağlamında, iki farklı indirgeyici bir arada kullanılarak indirgenen nikel, bor ve fosfor ile birlikte biriktirilerek NiBP kaplamalar elde edilmiş ve NiX (X=B,P) kaplamalar ile karşılaştırmalı analizleri sunulmuştur. Akımsız kompozit kaplamalar, aşınma direnci yanı sıra korozyon dayanımını artırması sebebiyle birçok uygulamada kullanılmaktadır. NiBP matrisinde yer alan ikincil seramik partiküllerin etkisini incelemek amacıyla, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC partikülleri takviye edilerek NiBP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve NiBP-SiC kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların yüzey ve kesit mikroyapıları SEM ile analiz edilirken, korozyon özellikleri NaCl solüsyonu kullanılarak Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, kaplamaların sertliğinin belirlenmesinde ısıtılma işlem öncesi ve sonrası numune kesitlerine nano indentasyon tekniği uygulanmıştır. Üretilen kaplamaların aşınma davranışları, DIN 50 324 ve ASTM G 99-95a standartlarında levha üzerine bilye tekniğiyle 6 mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilye kullanılarak gerçekleştirilen testler ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, en iyi korozyon ve aşınma performansının 20 g/L Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramik partikül konsantrasyonu içeren banyoda elde edildiğini göstermiştir.

# DEVELOPMENT OF CERAMIC PARTICLE REINFORCED NICKEL BASED COMPOSITE COATINGS WITH ELECTROLESS COATING METHOD

## SUMMARY

Keywords: Electroless nickel coating, nano indentation, wear, corrosion

Studies focused on the electroless nickel coatings onto aluminum substrates has increased due to their excellent properties for many applications to enhance the surface properties of the aluminum. In the present thesis, development of electroless nickel polyalloy deposits is considered as the most effective method to alter the chemical and physical properties of binary NiP and NiB alloy system. Although many researchs on polyalloys of electroless nickel deposition were reported in literature, there are few works on electroless coatings with combined boron and phosphorus. In this thesis, two different reducing agents are used simultaneously to reduce nickel and impregnate the boron and phosphorous into reduced nickel matrix. The evolution mechanism of electroless NiBP deposition and NiX (X=B,P) systems were examined comparatively. Electroless composite coatings have been widely used in many applications to provide protection against corrosion as well as wear. In order to analyze the effect of the secondary ceramic particles in NiBP matrix, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC particulates were incorporated into NiBP coatings. The surface and cross-section microstructures of the coatings were observed with Scanning Electron Microscopy (SEM). The corrosion properties were characterized by Tafel extrapolation method in NaCl solution. Moreover, nanoindentation tests were performed on the cross-section of deposits before and after the heat treatment to measure the hardness. Tribological tests were performed on a reciprocating ball-on-disk against an ø 6 mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball according to DIN 50 324 and ASTM G 99-95a standards in a ball-on-disk configuration. The results showed that the best corrosion and tribological performance was obtained in the composite coatings prepared with 20 g/L Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic particles in the NiBP coating bath.

## BÖLÜM 1. YÜZEY KAPLAMANIN TARİHÇESİ

Yüzey kaplama uygulamaları pratik olarak yüzlerce yıllık bir geçmişe dayanmaktadır. Örneğin milattan önce üçüncü ve dördüncü yüzyıllarda Roma parasının sahtesini yapmak için yer değiştirme reaksiyonuyla gümüş kaplama gerçekleştirilmiştir [1]. Kaplamalara ilk örneklerden bir diğeri ise varaklama olarak da bilinen ve antik çağlara kadar dayanan yüzeye altın kaplama işlemidir. Varaklama işlemi kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu yüzeyde metal biriktirme işlemi olmayıp mekanik yollarla altlık üzerinde metalin biriktirilmesi işlemi olup tamamıyla dekoratif amaçlar için uygulanan bir yöntemdir. Antik dönemden beri bir başka dekoratif amaçlı yapılan kaplama ise altın levhaların veya altın tozunun altlık üzerine yapıştırılması ya da çakılması suretiyle gerçekleştirilen mekanik yaldızlama işlemidir.

Modern yaldızlama olarak da bilinen altının çözeltiler vasıtasıyla ilk olarak kaplanması 19. yüzyılda Brugnatelli tarafından gerçekleştirilmiştir. Modern kaplamanın mucidi olarak anılan Brugnatelli voltaik pilini kullanarak elektrolitik kaplama için voltaik elektriğini kullanmıştır [2]. 1803 yılında Brugnatelli doygun bir altın çözeltisine iki gümüş madalyanın daldırılmasıyla oluşturulan voltaik pili sayesinde gümüş yüzeyinde altın iyonlarının indirgenmesiyle altının ilk elektrolitik kaplamasını gerçekleştirmiştir. Napolyon Savaşları (1803-1815) ve Brugnatelli ile zamanın Avrupa'sındaki önde gelen bilim kuruluşu olan Fransız Bilimler Akademisi arasındaki sürtüşmeden dolayı Brugnatelli'nin çalışmaları kendi anavatanı olan İtalya dışında çok fazla ses getirmemiştir. Elektrolitik kaplamayı mümkün kılmamanın dışında, voltaik hücre elektroliz yardımıyla moleküllerin ve bileşiklerin bileşenlerine ayrışması yoluyla birçok önemli elektrokimyasal kazanım sağlamıştır. Bu gelişmeler arasında 1820'de William Nicholson ve Anthony Carlisle suyu  $H_2$  ve  $O_2$ 'ye dekompoze etmesi, sodyum ve potasyum elementlerinin yanı sıra kalsiyum, bor, baryum, stronsiyum ve magnezyumun Sir Humphry tarafından ayrıştırılmasını içermektedir [3].

1836'da John Frederic Daniell çözelti içine daldırılan bakır elektrot yüzeyindeharici bir metalik bakırın birikmesi hadisesinin oluştuğu ve 1,1 V potansiyel üreten ilk pili geliştirmiştir. Daniell hücresi olarak da bilinen bu pil voltaik pilinde meydana gelen hidrojen kabarcık (hidrojen gazı çıkışı) problemini engellemek için tasarlanmıştır. Daniell, çinko ve bakır elektrotların kullanıldığı ve yaklaşık olarak 1,1 V elektrik gerilimi oluşturarak, dendritik yerine daha düzgün kaplamaları üretilebilen ve elektrolitik kaplamanın yeniden keşfi sayılabilecek bir pildir. Aynı yıl, Daniell piliyle deney yapan Warren de la Rue, hücre içinde biriken bakırın, bakır elektrottan sıyrıldığında, yüzeydeki her sapma ile tam olarak eşleştiğini gözlemlemiştir [2]. 1837'de Boris Semenovich Jacobi olarak da bilinen Moritz Hermann von Jacobi Daniell'in çalışmasını tekrarlamış ve Rue tarafından geliştirilen elektro-şekillendirme olarak adlandırılan proses ile aynı sonuçları gözlemlemiştir [3].

Elektrolitik kaplama, Henry ve George Elkington tarafından 1840'ta alınan altın ve gümüşün elektrolitik olarak kaplanması için ilk patentten sonra önem kazanmıştır. İngiltere Patent Ofisi tarafından 8447 numarasıyla ve "Improvements in Coating, Covering, or Plating certain Metals" başlığıyla patentlenen çalışma potasyum siyanürün altın ve gümüş elektrolitik kaplamaları için uygun bir elektrolit olmasını içeren bir çalışmadır [2]. Elektrolitik kaplama ile ilgili patentin yayınlanması daha önce deneysel olan çalışmaları ticarileştirmiş ve Avrupa çapında birçok gelişmeyi teşvik etmiştir. Ticari bir gelişme ise Jacoba tarafından, daha kolay dekompoze olan potasyum altın siyanür yerine, ferrosiyanürlerin altın kaplama için kullanılması üzerine bir çalışma duyurulmuştur. Briant adlı bir Rus diş hekimi tarafından öne sürülen bu değişiklik, Jacobi tarafından büyük ölçekli üretime daha uygun bir hale getirilmiştir. Ferrosiyanürlerin kullanımı, bakır sülfat dahil olmak üzere, gümüş içeren altın alaşımlarını biriktirme ve birikintilerin rengini değiştirme kabiliyetini (daha kırmızı renklere) sağlamıştır.

1844 yılında Saint Petersburg'ta bakır heykel ve rölyefler üretildiği gibi siyanür banyolarından gümüş ve altın kaplamaların da yapıldığı büyük bir elektro-şekillendirme ve elektrolitik kaplama tesisi kurulmuştur [2]. Bu tesiste en öne çıkan çalışma 1954 yılında Moskova'da bulunan Redeemer Kilisesi'nin yaklaşık 30 metre

apında olan bronz kubbesinin altın kaplanmasıdır [2]. O zamana kadar, Moskova'da bulunan birçok kilisenin kubbesi altın varaklarla ya da sıcak daldırma metoduyla kaplanıyordu.

1880 yılında John Brashear isminde amatör bir astronom teleskop aynalarında kullanmak için gümüşleme metodunu geliştirdi. Bu metot Brashear Prosesi olarak bilinmekte ve cam üzerine ince film oluşturmak için kısa ömürlü çözeltiler kullanarak bir çözeltiden bakır ve altın dışında kalan diğer metalleri biriktirmek için kullanılmaktadır. Brashear metodu 17. yüzyıla kadar ayna üretiminde kullanılan cıva alaşımlarının (amalgam) yerine geçmiştir. Brashear'ın metodundan önce, aynalar kalay-cıva alaşımları ya da kalay amalgam kullanılarak üretilmekteydi [4].

19. yüzyılın sonlarında ve 20. yüzyılın başlarında metal kaplama için proseslerin ve banyo kimyasının iyileştirilmesinin yanı sıra birkaç önemli bilimsel keşif gerçekleşmiştir. 19. yüzyılın sonlarında elektriğin de bulunmasıyla birlikte 20. yüzyılın başlarında sert krom kaplamalar uygulanmaya başlamıştır. 1940'lardaki elektronik endüstrisinde ihtiyaçlar, 1940'ların sonlarında transistörlerin icadıyla elektrolitik kaplama için yeni kullanımlar ve elektronik bileşenler için 100 yıl önceki altın kaplamanın yeniden keşfedilmesine yol açmıştır [3].

1946'da elektronik endüstrisi için aynı derecede faydalı olan elektrotsuz, yani geniş anlamıyla akımsız kaplama Abner Brenner ve Grace E. Riddell tarafından keşfedilmiştir [5]. Brenner ve Riddell nikel kaplama banyosuna sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) eklediklerinde katot veriminin elektrolitik nikel kaplama banyosundan %100'den daha fazla çıktığını gözlemlemişler ve kazara akımsız nikel kaplamayı keşfetmişlerdir [6]. Brenner ve Riddell'in akımsız kaplamayı keşfetmesiyle birlikte kimyasal indirgenmenin bazı formlarının açıklaması ve anlaşılması kolaylaşmıştır. 19. yüzyılda akımsız kaplamanın tam anlaşılmamış olmasına rağmen akımsız bakır indirgenmesi için formaldehit kullanımı gibi birçok indirgeyici ajanın modern formülasyonlarda kullanılmaya devam etmesi dikkat çekicidir.



Akımsız terimi kimyasal yer değiştirme ve daldırma kaplamaları gibi diğer elektrik kaynağı kullanmadan birikme sağlayan, birkaç katman ya da mikronluk kaplama ve yöntemlerini de kapsamaktadır. Akımsız teriminin daha yaygın bir şekilde kullanılıyor olmasına rağmen otokatalitik terimi, metalik bir kaplamanın banyo iğerisinde bulunan bileşenler sayesinde katalize edilerek aralıksız olarak kaplamanın devam etmesini ağıklamaktadır. Brenner ve Riddell'in keşfi kontrol edilebilir, kararlı akımsız kaplama prosesleri ięin araştırma yapma olanağı sağlamış ve baskılı devre kartlarının metalizasyonu gibi uygulamalarda akımsız kaplamanın geliştirmesine ön ayak olmuştur. Akımsız kaplamanın arkasındaki mekanizmaların yorumlanması 1960'ların ikinci yarısında M. Saito ve M. Paunovię'in bakırın akımsız kaplaması ięin karma potansiyel teorisinin ęalıřmasıyla geręekleřtirilmiřtir. Aslında karma potansiyel teorisi ilk olarak 1938 yılında Wagner ve Traud tarafından metal korozyon sūreęlerini yorumlamak amacıyla geliştirilen bir teoridir [7].

Brenner akımsız kaplamayı keřfinin yanı sıra akımlı çok katmanlı kaplama uygulamaları ūzerine de çalıřmalar yapmıřtır. 1939'da iki farklı elektrolitik kaplama çözeltisi kullanılarak bu konu ūzerine ilk çalıřmalarını yapmıřtır. 1948'de ise Brenner ve Pommer alařımlı çok katmanlı kaplamaların, her katmanın farklı, alternatif kompozisyonlara sahip olduęu tek bir çözeltiden kaplamayı bařarmıřlardır. 1960'lardan beri deneysel olarak bilinen katmanlardan manyetik ūzelliklerin iyileřtirilmesi olasılıęı nedeniyle çok katmanlı kaplamalarla ilgili çalıřmalar 20. yūzyıl boyunca devam etti. Çok katmanlı yapıların elektrolitik olarak biriktirilmesi W. Blum tarafından 1921 gibi erken bir tarihte tanımlanmıř gibi gūrūnse de benzersiz ve olaęandıřı mekanik, elektriksel, optik ve manyetik ūzelliklerden faydalanmak ięin çok katmanlı kaplamalar ūzerinde ūnemli çalıřmalar 1980'lere kadar yapılmamıřtır [8,9] 1984 yılında Tench ve White tarafından ana hatları çizilen çok katmanlı saf yapıların tek katmanlı yapılarına nazaran daha yūksek mukavemete ve sertlięe sahip olduęunu gūstermiřtir [9]. 1986 yılında Yahalom ve Zadok saf, alařımsız elektrolitik bakır/nikel çok-katmanlı kaplamaları katman bařına 8 Å kalınlıęında ūretmeyi bařarmıřlardır [10]. Elde ettikleri bu kaplamaların 10-30 Å civarındaki tabaka kalınlıkları ięinde gūrūlen ve dev manyetik direnç (GMR) olarak bilinen manyetik geliřtirmeler ūrettięi bulunmuřtur. GMR ūzelliklerine sahip ince filmler, tabaka kalınlıklarına ve bitiřik

ferromanyetik tabakaların mıknatıslanmasının paralel mi yoksa anti-paralel hizalamada mı olduğuna bağlı olarak filmin elektrik direncinde önemli bir değişiklik gösterir. Katmanların manyetik hizalamasının değiştirilmesi ve dolayısıyla ince film sisteminin direncinin değiştirilmesi, harici bir manyetik alanın uygulanmasıyla elde edilir. GMR'nin bilgisayar sabit disklerine uygulanması, 1970'lerin ortalarında IBM tarafından öncülük edilen manyetik direnç tabanlı manyetik depolama için yapılan bir araştırmanın parçasıydı [11].

Kaplamadaki ilerlemelere ek olarak, büyük ölçekli ticari uygulamalar için daha "kullanıcı dostu" kaplama banyolarının geliştirilmesi, siyanür bazlı kuvvetli zehirli banyolardan ziyade asit formüllerine dayanan biriktirme çözeltilerinin uygulanmasıyla 1950'lerden beri devam etmektedir. "Kullanıcı dostu" hedef o zamandan beri daha düşük çalışma sıcaklıkları ve daha fazla güvenliğe odaklanacak şekilde genişletilmiştir. 1970'lerden bu yana atık su ile ilgili düzenlemelerin sıkılaştırılmasının getirdiği daha iyi çevresel uygulamalar yeni kaplama çözümlerinin sürekli geliştirilmesini de sağlamıştır.

Günümüzde elektrolitik ve akımsız kaplamaların elektrokimyasal prensipleri daha iyi anlaşılmaktadır. Gelişmiş kaplama banyoları, akademi ve endüstri genelinde geliştirilmeye ve rutin olarak kullanılmaya devam edilmektedir. Kaplama proseslerinin ilk zamanlarında akım kaynakları olarak sabit voltaj, potansiyostatik, piller kullanılırken, modern güç kaynakları, sabit akım, galvanostatik ve potansiyostatik koşullar altındaki kaplamalar için mikron altı ve nanometre kalınlığının bile kontrolüne izin veren hassas akım kontrolü sunan sistemlerin geliştirilmesi sayesinde kaplamalar daha kontrol edilebilir bir hale bürünmüştür. Banyo kimyası ve anot şekli gibi gelişmeler, daha yüksek kaplama hızı, daha üniform kaplamalar, düzensiz şekillerin daha iyi kaplanması, güvenilir kaplamaların yanı sıra platin, osmiyum ve rutenyum gibi metallerin de kaplanması gibi bir dizi seçenek sunmuştur. Elektronik endüstrisinde, manyetik kayıt cihazları için GMR ile bütünleşmiş devrelerin ve çok katmanlı filmlerin üretimi için elektrolitik uygulamaların geliştirilmesine devam edilmiştir. Aynı şekilde, magnezyum alaşımları

gibi aktif malzemeler için korozyon önleyici kaplamalar üzerinde büyük araştırmaların gerçekleştirilir olmasına neden olmuştur.

## BÖLÜM 2. METAL KAPLAMA SİSTEMLERİ

### 2.1. Akımlı Kaplamalar

Akımlı kaplamaların doğuşu Volta'nın 1799 yılında kimyasal olarak elektriği keşfetmesiyle olduğu varsayılmaktadır. Elektrik akımı yardımıyla kimyasal etkilerin oluşumu ile ilgili gelişen büyük ilgi ve araştırmalar, birçok çözeltinin elektrolizinin gerçekleşmesine ve metalik kaplamaların üretimine yol açmıştır. Elektroliz birçok araştırmacı tarafından aynı zamanda yüzeylerin ve objelerin kopyasının yapılabildiğinin (elektroşekillendirme) farkına varılmasıyla birlikte yaklaşık 1939 yılından beri büyük bir bilimsel ilgiye yol açmıştır. Birçok araştırmacının eş zamanlı buluşlarından dolayı elektrolitik kaplamaların keşfi için tam bir adres göstermek mümkün görünmemektedir. Ancak literatürde ilk yayın, Rusya'dan Prof. Jacobi tarafından 4 Mayıs 1939 tarihinde İngiliz Athenaeum dergisinde yapılmıştır. Bu arada İngiliz araştırmacı C.J. Jordan, elektrolitik kaplamalar üzerine bulgularını 8 Haziran 1839 tarihinde London Mechanics Magazine dergisinde ve bir başka İngiliz araştırmacı olan T. Spencer ise aynı yılın 13 Eylül'ünde Liverpool Polytechnic Society dergisinde çalışmalarını duyurmuştur. Hemen hemen aynı zamanlara denk gelen bu üç duyuru nedeniyle elektro-şekillendirmeyi keşfedenin kim olduğu konusu tartışmalıdır [6].

Elektrolitik kaplamanın 1799'da Volta'nın keşfi ile doğduğu düşünüldüğünde, "gençlik evresine ulaşması yaklaşık 40 yıl sürmüştür. Elektro-şekillendirmenin keşfi halk tarafından da benimsenerek daha sonraki beş yıl boyunca popüler bir hobi haline gelmiştir. Elektrolitik kaplamanın gelişmesini sağlayan bu dekoratif ve koruyucu kaplamalar günümüz kaplamalarıyla karşılaştırıldığında ise çok küçük bir öneme sahiptir. Elektrolitik kaplamanın bu erken döneminde harici bir akım kaynağı yerine çinko anodun tükendiği bir iç elektroliz düzeneği ile gerçekleştirilen bir galvanik hücre

kullanılmıştır. Dışarıdan bir akım kaynağı kullanılarak kaplamaların gerçekleştirilmesi daha ileriki tarihlerde gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar için pillerin kullanılması ilk kez Mason sayesinde 1840'ta gerçekleştirilmiştir. Jeneratörler ise bu tarihten birkaç yıl sonra kullanılmaya başlanmıştır.

Elektrolitik kaplamalar ilk başta sadece elektro-şekillendirme amacıyla yapılmaktaydı. Dekoratif ve koruyucu amaçlar için çeşitli metallerin ince, yoğun kaplamalar şeklinde biriktirilmesi anlamına gelen modern elektrolitik kaplama, siyanürlü kaplama banyolarının keşfedilmesiyle doğmuş olarak kabul edilebilmektedir. Siyanürlü banyolardan kaplama eldesi ilk olarak İngiliz bir cerrah olan John Wright'ın siyanür çözeltisi içinde çöktürülmüş metal siyanürlerin çözünürlüğü ile ilgili çalışmalarından doğmuştur. Daha sonra bu buluşun tüm patent hakları G. R. Elkington ve H. Elkingtona satılmıştır. Aşağı yukarı aynı zamanlarda Fransız Ruolz tarafından bir siyanür banyosundan altın, bakır, kurşun, çinko ve bir dizi metalin kaplanması üzerine bir başka patent alınmıştır. Görünüşe göre birbirinden haberi olmayan Ruolz'un ve Elkington'un patentleri sırasıyla 8 Aralık ve 19 Aralık 1840 yılında almışlardır [12].

İlk elektrolitik alaşım kaplamanın patentini ise 1838 yılında Elkington ve Barrat tarafından alınmıştır [6]. Çinko ve bakırın difüzyon kaplaması, dahili anot olarak hizmet eden bir çinko parçasına tutturulmuş bakır parçaların kaynar bir çinko klorür çözeltisine daldırılmasıyla oluşturulmuştur. Alaşımların ilk elektrolitik olarak biriktirilmesi siyanürlerin elektrolitik kaplama prosesinde kullanılmasından sonra gerçekleşmiştir. De Ruolz, pirinç ve bronz biriktiren ilk kişi olarak bilinmektedir. 1842 [13] 'de tarif edilen elektrolitik bronz kaplama, bir siyanür bakır kompleksi ve bir stanat bileşegi içeren ve günümüzdeki kaplama banyolarına yakın banyoda gerçekleştirilmiştir.

1841 ile 1883 arasında elektrolitik kaplama üzerine yaklaşık 40 kitabın yayınlanmış olması şaşırtıcıdır [6]. Amerika Birleşik Devletleri'nde 1850 ile 1883 arasında yayınlanan yaklaşık 120 patennden sadece 6'sı alaşım kaplama ile ilgiliydi. Bu patentler pirinç, altın ve gümüş alaşım kaplamalarla alakalıdır. Bu dönemde İngiliz patentlerinin bir listesi de Gore tarafından listelenmiş ve listelenen patentlerin sayısı 380'dir [6].

Pirinç kaplama dışındaki diğer tek ticari alaşım kaplama, görünüşe göre bugün yapıldığı gibi farklı altın tonları elde etmek için uygulanan altın alaşımlarının biriktirilmesi idi. Kırmızı, yeşil ve yeşil-beyazın çeşitli tonlarını elde etmek için altın siyanür kaplama banyolarında bakır veya gümüş ilavelerinin kullanımı L. Elsner tarafından 1851'de Leipzig'de yayınlanan "Die galvanische Vergoldung und Versilberung" da açıklanmıştır [6]. Elsner pirinç ve bronz biriktirmek için bir amonyak karbonat banyosu kullanmış ve bu banyoların siyanür içermeme avantajına sahip olduğunu belirtmiştir. Görünüşe göre kaplamanın erken dönemlerinde bile kaplama üzerine çalışma yapan araştırmacılar siyanür içermeyen kaplama banyolarının hayalini kurmaktaydılar.

1890'da moda olmasına rağmen daha sonrasında adı hiç geçmeyen başka bir alaşım sistemi ise "Arcas" adı verilen gümüş-kadmiyum alaşımınlarıdır. Bu proses bir siyanür banyosu öneren Cowper-Coles patentlerine dayanıyordu [14].

Alaşım biriktirme üzerine ilk bilimsel çalışma, Fritz Spitzer'in, pirincin elektrolitik kaplanması üzerine katot potansiyellerini ele alan 1905'te yayınlanan çalışmasıydı [6]. Daha sonra bu çalışmayı 1910'da Samuel Field tarafından pirinç ve bakır-gümüş alaşımlarının biriktirilmesi üzerine yapılan iki makale izlemiştir [15].

Modern alaşım biriktirme döneminin Robert Kremann'ın araştırmaları ve 1914'te yayımladığı 70 sayfalık "Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen" adlı kitapçığının yayınlanmasıyla başladığı düşünülebilir [6]. Bugün, yaptığı çalışmaların pratik olarak değeri bulunulmasa da alaşım biriktirme konusunda kapsamlı sistematik, bilimsel çalışmalar yapan ilk kişi kendisidir. Robert Kremann çeşitli alaşımların elektrolitik olarak biriktirilmesi üzerine, kaplama tabakaları ile ilgili potansiyelleri, çalışma şartlarının kaplama bileşimi üzerindeki etkisini ve bunun mikroskobik olarak yapılabileceği ölçüde kaplamaların yapısının incelenmesini içeren kapsamlı çalışmalar yapmıştır.

1910 ile 1920 yılları arasında alaşım kaplama üzerine yapılan en iyi bilimsel araştırmalar arasında H6ing'in pirinç kaplama üzerine çalışması ve Blum ve Haring'in kurşun-kalay alaşımlarının biriktirilmesi üzerine yaptığı çalışmalar g6sterilmektedir [16]. 1920'den sonra, alaşımların elektrolitik kaplanması üzerine yapılan araştırmaların sayısı b6y6k 6lç6de arttı ve belirli alaşımlar için kaplama banyoları tasarlamaya ve alaşımların bileşiminin kaplama koşullarıyla çeşitliliklerinin incelenmesine çok çaba harcanırken, genel bir teorik yapının çok azı ortaya ıkarılabilmifitir. Yeni kaplama banyolarının geliştirilmesi g6n6m6ze kadar deneyime dayalı bir Şekilde gelmiştir.

Muhtemelen bu d6nemin en 6nemli ilerlemesi, elektrolitik olarak kaplanmış alaşımların yapısını daha iyi anlayabilmek için X-ray ışınlarının kullanılması olmuştur. Bu ilk olarak Nakamura tarafından 1925'te yapılmış ve bunu 1929'da Roux ve Cournot'un çalışması takip etmiştir [17]. Bu araştırmalar, elektrolitik olarak biriktirilmifitir alaşımların, klasik d6k6m y6ntemiyle hazırlanmış alaşımlara benzer yapılara sahip olduğunu g6stermiştir. Alaşım kaplama alanı 1930'dan sonra hızla gelişmiştir.

6nemli bir ilerleme ise, 1936'da L. Weisberg ve W. B. Stoddard, Jr. tarafından 6nemli bir ticari kullanım alanı bulunan parlak bir kobalt-nikel kaplama banyosunun geliştirilmesidir [18]. Kurşun-kalay alaşımlarının kaplanması artmış ve yatalara da uygulanmıştır. Faust ve meslektaşları bakır, demir, nikel, antimon ve krom alaşımlarını biriktirmişlerdir. Holt ve çalışma arkadaşları, molibden ve tungsten içeren alaşımların kaplanmasını araştırmışlardır. Brenner ve arkadaşları, tungsten ve fosfor alaşımlarının demir grubu metalleri ile birikimi, İngiliz bilim insanları nikel, bakır veya antimon ile birlikte kalay içeren alaşımların biriktirilmesi, Rusya'da bir dizi alaşım kaplama araştırmaları ortaya konmuştur. Ana konular mangan, tungsten, molibden veya diğer metallerle alaşımlı krom biriktirmesi; alaşım kaplamalarda ilave ajanların kullanımı ve yatak metallerinin incelenmesi üzerine olmuştur.

## 2.2. Akımsız Kaplamalar

Akımsız kaplama, katalitik bir yüzeyde çözelti içerisindeki metal iyonlarının, uygulanan bir potansiyel tarafından elde edilen indirgenmenin aksine kimyasal olarak indirgenmesidir. Akımsız kaplamaların kendisi kataliktir ve bu nedenle sürekli olarak kendiliğinden devam eder. Akımsız kaplamalar ilk olarak 1946 yılında Brenner ve Riddel tarafından bulunmuştur. Hipofosfit varlığında nikel tungsten alaşımların akımlı kaplanması araştırılırken, uygulanan potansiyelin kapatılmasıyla nikelin birikmeye devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu devam eden kaplama; nikel iyonlarının hipofosfit iyonları tarafından kimyasal olarak indirgenmesine bağlamıştır. Bu reaksiyon ilk olarak 1844'te Wurtz'un siyah nikel tozu tortuları üretmesiyle gerçekleştirildi [19]. İlk akımsız kaplamalar, 1911 ve 1916'da Breteau ve Roux gibi araştırmacılar tarafından rapor edilmiş; ancak nikelin seçici olarak biriktirilmesi ve oluşum mekanizmasının açıklanması Brenner ve Riddel tarafından yapılmıştır [5].

Nikel iyonlarını kimyasal olarak indirgemek için sodyum hipofosfit kullanımı, elementel fosfor ile nikelin bir arada birikmesi ile sonuçlanmıştır. Fosforun metal kaplamalara bu şekilde dahil edilmesi, akımsız kaplamalarda saf metalden daha geniş bir kullanıma sahip olduğundan dolayı önemli bir husustur. Çeşitli metalleri akımsız biriktirmek için kullanılan diğer indirgeme maddeleri arasında yüksek saflıkta kaplamalar üreten hidrazin ve beraberinde nikel ile birlikte metalik borun da biriktirildiği sodyum borhidrür de bulunmaktadır. Bu nedenle, kaplama çözeltisinin bileşimini değiştirerek, çeşitli konsantrasyonlarda fosfor ve/veya bor içeren metal kaplamaların oluşturulması mümkündür. Bu değişkenlerin her biri farklı özelliklere ve uygulamalara sahiptir.

Akımsız kaplama çözeltisi bir metal tuzu ve bir indirgeyici maddeden oluşur. Metal tuzu, indirgeyici madde eklendiğinde metal iyonlarının hızlı bir şekilde çökmesini önleyen bir kompleksleştirici madde ilave edilerek kararlı bir hale getirilir. Optimum performans için biriktirme, sabit pH ve sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sabit pH'a ulaşmak için uygun bir tampon kullanılabilir [19]. Bununla birlikte, metalin bazı koşullar altında homojen bir şekilde birikmesi, kaplama yapılacak kabın çeperlerinde



istenmeyen birikiminin oluşmasına neden olabilir. Bunu önlemek için dört farklı sınıftan herhangi bir kararlaştırıcı eklenmektedir:

- Grup VI elementlerinin bileşikleri (S, Se, Te);
- Oksijen içeren bileşikler ( $AsO^{2-}$ ,  $IO^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ),
- Ağır metal katyonları ( $Sn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^+$ ,  $Sb^{+3}$ ),
- Doymamış organik asitler (maleik, itakonik).

Kararlaştırıcıların konsantrasyonu, kaplama çözeltisinin performansı ve elde edilen kaplamanın kalitesi için kritik olabilir. Konsantrasyonlar, sınıf (i), (ii) ve (ii) stabilizatörler için 0.1 ppm kadar düşük veya doymamış organik asitlerden  $10^{-1}$  M kadar yüksek olabilir [20]. Ayrıca kararlaştırıcılar genellikle oluşan homojen katalitik süreçleri yavaşlatırlar.

Akımsız kaplama metalik malzemelerin kaplanması ile sınırlı değildir, aynı zamanda cam ve plastiği kaplamak için de kullanılabilir. Bu malzemeler üzerinde de aynı metalik malzemelerde de olduğu gibi iyi kalitede kaplamalar elde etmek için yüzey hazırlığı çok önemlidir. Herhangi bir malzeme üzerinde zayıf yüzey hazırlığı, kaplamanın yapışmamasına veya pul pul dökülmesine yol açabilir. Yüzey hazırlığı tipinin kaplamanın morfolojisini etkileyebileceğini ve bu nedenle kaplamanın özelliklerini etkileyebileceğini göstermiştir [21].

Herhangi bir ön işlemin ilk aşaması olarak yağ, kir ve oksit tabakalarını çıkarmak için yüzeyi temizlemek gerekmektedir. Birinci aşama, birtakım çözeltilere daldırma ve/veya elektro-temizlik vb. aşamalarını içerebilir. İkinci aşama genellikle, katalitik bir yüzey oluşturmaktır. Genellikle hassaslaştırma ve aktifleştirme olmak üzere iki kısma ayrılır. Hassaslaştırma, altlığı bir kalay klorür çözeltisine daldırmak suretiyle elde edilir. Aktifleştirme genellikle paladyum atomlarını kalay üzerine adsorbe eden paladyum klorür içine daldırma ile gerçekleştirilir. Bu paladyum atomları, akımsız

kaplamayı başlatan katalitik bir yüzey görevi görür. Nikel gibi bazı metalik malzemeler için kendi katalitik özellikleri nedeniyle aktivasyon, basitçe seyreltik bir mineral aside daldırılarak gerçekleştirilebilir.

Paladyumun altlık yüzeyine adsorpsiyonu, katalitik bir yüzey oluşturmak için genel bir yöntemdir, ancak tek başına yeterli değildir. Kullanılan her farklı altlık malzemeleri için akımsız kaplamaya uygun hale getirmek özel muamele gerektirir. Bu yüzden temizleme ve aktivasyonun önemi çok sayıda araştırmada vurgulanmıştır. Örneğin, Shawhan ve Tracy nikelin paslanmaz çeliğe başarılı bir şekilde biriktirilmesi için gereken hususları özetlemekte, Jeanmenne tarafından ön işlemler, daha spesifik olan on dört aşamalı süreç önerilmektedir [20]. Bu ilk on üç aşama temizlik, on dördüncü aşama ise paslanmaz çeliğin hazırlanmasıyla ilgilidir.

Cam ve plastikler üzerinde akımsız kaplama önemli bir avantajdır. Ancak birikimi başlatmak için gerekli olan uygun bir katalitik yüzeyin oluşturulması çeşitli problemler doğurabilir. Pearlstein bir paladyum klorür çözeltisine batırılmış pürüzlü plastik yüzeyleri herhangi bir kaplama ile sonuçlanamadığını bulmuştur. Fakat, altlığın kalay klorür ve paladyum klorür çözeltilerine daldırılmadan önce kromik aside daldırılmasıyla altlık yüzeyinin tam olarak kaplanması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [7]. Başarıyla kaplanan malzemeler arasında polistiren, bakalit ve cam bulunmaktadır. Birçok polimer malzeme için ise yüzey hazırlamada temel adımlar olarak önce kromik asit içine daldırma, pürüzlendirme, hassaslaştırma ve aktifleştirme; cam için, pürüzlendirme sonrası seyreltik hidroflorik asit ile muamele edilip diğer aşamalara geçilmesi gerekmektedir.

Genel olarak yukarıdaki işlemlere istinaden akımsız kaplamaların avantajları [20]:

- Katalitik olarak aktif yüzeylerin üzerine seçici birikme,
- Muntazam kalınlıkta kaplama oluşturma yeteneği,
- Kompleks parçaların kaplanabilirliği ve her tarafın aynı anda kaplanabilmesi,

- İletken olmayan ve yarı iletken malzemelere birikme olasılığı,
- Metal olmayan bir maddenin katılmasıyla özelliklerin geliştirilebilmesidir.

Akımsız nikel kaplamaların mühendislik ve elektronik endüstrilerinde geniş kullanım alanı oluşturan çok çeşitli fosfor veya bor bileşimleri ile biriktirilmesi mümkündür. Örneğin, fosforun eklenmesi, kaplamanın sertlik ve korozyon direnci özelliklerini saf nikelde kıyasla arttırır. Bu nedenle havacılık, otomotiv ve kimya endüstrilerindeki aşınma ve/veya korozyon uygulamalarında kullanım için uygundur. Diğer uygulamalar arasında dekoratif kaplamalar ve elektromanyetik radyasyon kalkanı yer alır [22].

Akımsız kobalt kaplama manyetik kayıt ortamı endüstrisinde kullanılır. Çünkü akımsız kobalt kaplamaların manyetik özellikleri birikim koşullarına bağlı olarak değiştirilebilir. Akımsız bakır, baskılı devre kartlarının imalatında uygulama bulur. Akımsız altın, platin, rutenyum, gümüş ve paladyum, genellikle yarı iletkenlerin kontak malzemesi olarak elektronik endüstrisinde kullanılmasını sağlamaktadır. Akımsız altın ve gümüş, dekoratif kaplamalarda ve mücevher üretiminde bazı uygulamalara sahiptir [23].

Akımsız nikel-fosfor (NiP) kaplamalar, akımsız metal kaplamaların en yaygın kullanılan türüdür. Akımsız NiP ve NiB kaplamaların sahip olduğu avantajlardan biri, fosfor veya borun dahil edilmesinden kaynaklanan gelişmiş özelliklerdir. Fosfor veya bor bileşimini değiştirerek, belirli bir uygulama için kaplamanın özelliklerini değiştirmek mümkündür.

Yukarıda belirtildiği gibi, ilk akımsız nikel kaplamalar, sodyum hipofosfit ile indirgenerek Brenner ve Riddell tarafından bulunmuştur. Bu, fosfor ile kontamine olmuş ve normalde “akımsız nikel” ifadesi ile tanımlanan kaplamalar literatürde ve sanayide ortak kavram olarak kullanımı şeklinde sonuçlanmıştır. O zamandan beri, çeşitli fosfor bileşimleri içeren akımsız Ni-P kaplamaların biriktirilmesine ilişkin birçok araştırma yayınlanmıştır. Genel olarak, bu araştırmalar iki gruba ayrılabilir. İlk

grup daha yüksek fosfor oranlarında elde edilen asit kaplama çözeltilerinden olanlardır. Riedel 1991 yılında NiP'un asit çözeltilerinden akımsız olarak birikmesi için yüzden fazla formülasyon bulunduğunu bildirmiştir [24]. Asit kaplama çözeltileri, 4,6 ila 5,0 pH aralığında, 85 °C ila 95 °C arası sıcaklıklarda, ağırlıkça %5 ila 14 fosfor içeren, kaplama hızları da 10 ila 30 µm/saat olmaktadır. Sayıca daha az araştırma içeren ikinci grup alkalın kaplama çözeltileridir. Bunlar, düşük sıcaklıklarda (30 °C ila 98 °C) çalışan asidik kaplama çözeltilerine göre daha kararlı olma eğilimindedirler. Ancak alkali banyolardan elde edilen kaplamalarda çok daha yavaş bir oranda birikim gerçekleşir. Çözeltiler 8-11 pH aralığı olup, ağırlıkça %1 ila 4 fosfor içermektedirler.

Yüksek saflıkta akımsız nikel kaplamaların biriktirilmesi için hidrazin hidrat bazlı kaplama çözeltileri ilk olarak 1963'te Levy tarafından rapor edilmiştir [25]. Akımsız saf nikel kaplamaları hakkında ilk önemli çalışması Dini ve Coronado tarafından 1967'de gerçekleştirilmiştir [20]. Hidrazin hidrat kaplama çözeltileri 10 ila 12 pH arasında, 60 °C ila 99 °C sıcaklıklarda çalışır ve NiP kaplamalarınkinden yaklaşık üç kat daha hızlı kaplamalar gerçekleşmektedir.

Sodyum borohidür bazlı bir kaplama çözeltisi kullanılarak akımsız NiB kaplamaları ilk kez 1965 yılında Lang tarafından raporlanmıştır [20]. Sodyum borohidür esaslı kaplama çözeltileri, tipik olarak yüksek pH'larda (11 ila 14,) 50 °C ila 97 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışır ve ağırlıkça %10 bor içerir. Dimetilaminboran (DMAB) esaslı kaplama çözeltileri, 25°C ila 70 °C sıcaklıklar arasında, 5 ila 10 aralığındaki bir pH'ta çalışmakta ve kaplamaların birikme hızları da 9 µm/saat'dur. Borlu kaplamalarda pH değerinin 5'ten 11'e yükseltilmesi ile birlikte bor içeriğinde %4,3'den %0,2'ye bir düşüş göstermesine neden olmaktadır.

Akımsız NiP kaplamaların yapısı üzerine yapılan araştırmalar, ağırlıkça %7 fosforun amorf olduğunu bildirmişlerdir. Graham ve arkadaşları ise 1965 yılında ağırlıkça %7'den az fosfor içeren akımsız Ni-P kaplamaların kristalin nikel içinde çözünmüş aşırı doymuş katı bir fosfor çözeltisi olarak tanımlanan mikrokristalin bir yapıya sahip olduğunu bildirmiştir [26]. Bu nedenle, X-ışını difraktometrisi ile incelenen akımsız NiP kaplamaların yapısına bakıldığında kaplamadaki P oranının %7'den fazla olduğu

durumda yapının amorf (ya da nano kristalin), altında ise mikrokristalin olduğunu raporlamışlardır. Kumar ve Nair'in bir raporunda ağırlıkça %4,4 ila %9,1 oranında fosfor içeren akımsız NiP kaplamaların yapısı mikrokristalin ve amorf fazlarının bir karışımı olduğu olduğu iddia edilmiştir [27].

Akımsız NiP kaplamalara uygulanan ısı işlem, kaplama mikroyapısındaki birçok değişikliğe yol açmaktadır. Kaplamalar ısı işlem sonrası, Ni<sub>3</sub>P formülüne sahip nikel fosfit kristalleri içeren metalik nikel haline gelir. Kaplamadaki kristalizasyon derecesi, kaplamanın sıcaklığına, maruz kalma süresine ve fosfor bileşimine bağlıdır. Ni<sub>3</sub>P fazlarının kristalleşmesinden önce, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> gibi ara nikel fosfit fazlarının oluşumları da gözlemlenmiştir [28]. Oluşan bu gerçek ara fazlar, kaplamanın fosfor içeriğine bağlıdır.

Akımsız NiB kaplamalarda ağırlıkça %5 bordan daha az veya daha çok olmak üzere iki tür kaplamadan bahsetmek gerekmektedir. Ağırlıkça %5'in üzerinde oluşan kaplamalar ile yüzey merkezli kübik β-nikel ve amorf bir fazda nikel bor katı çözültüsü içermektedir. Akımsız NiB'un ısı işlemi sonucu Ni<sub>3</sub>B fazlarının varlığı ispatlanmıştır [29].

Fosforun akımsız nikel kaplamalara eklenmesi ile kaplamaların çoğu özelliğinde iyileşmelere neden olmaktadır. Örneğin, akımsız NiP kaplamaların mikro sertliği 500-550 Hv arasında değişmekte olup, ağırlıkça %3 fosfor en yüksek mikro sertliğe sahip fosfor oranıdır ve fosfor bileşimindeki artış mikro sertlikte bir azalmaya neden olur. 400 °C'de 1 saat ısı işlem, fosfor içeriğine bağlı olarak mikro sertlikte 650-800 Hv arasında bir artışa neden olmaktadır. Maksimum sertliğe ulaşma süresi fosfor içeriğine ve ısı işlem sıcaklığına bağlıdır [30]. Kaplamaların mikrosertliğindeki artış, Ni<sub>3</sub>P çökeltilerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Akımsız NiP kaplamaların ısı işleminin 1 saatten fazla devam etmesi, elde edilen maksimum sertlikte bir azalmaya neden olmaktadır. Bunun nedeni Ni<sub>3</sub>P çökeltilerinin ve nikel matrisinin birbirine göre en rahat yönelime erişmesidir. Akımsız NiB'un sertliği ısı işlem öncesi 750-850 Hv, ısı işlemden sonra yaklaşık olarak 900-1000 Hv olduğu raporlanmıştır [31]. Bununla

birlikte, Bedingfield 1 saat boyunca 300 °C'de ısıl işlemden sonra 1000 Hv'lik bir değer rapor etmiştir [20,29].

Akımsız nikel kaplamaların önemli bir mekanik özelliği de aşınma direncidir. Gould'un incelemesi akımsız NiP kaplamalarda özellikle benzer bir kaplama ile temas ettiğinde iyi aşınma direnci özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir [32]. En iyi performansı sergileyen akımsız NiP kaplamalar, 1000 Hv'lik bir sertlik elde etmek için ısıl işleme tabi tutulmuş olan NiP kaplamalar olduğu Gould'un çalışmasında açıkça görülmektedir.

Bir diğer özellik olan korozyon direnci de akımsız NiP kaplamalar kullanılarak efektif bir şekilde elde edilebilir. Korozyon direncini etkileyebilecek faktörler sıralanırsa: altlık bileşimi, altlığın yapısı, ön temizleme işlemi, kaplama kalınlığı, pH, kaplama çözeltisi formülasyonu (bileşim, konsantrasyon vb.), kaplama sonrası işlemler (ısıl işlem) ve aşındırıcı ortamın kendisine bağlıdır [33].

Akımsız NiP kaplamaların korozyon direnci fosfor bileşimindeki artışla iyileşir. Bu özellikle ağırlıkça %8'den daha fazla olan kaplamalar için geçerlidir [31]. Bunun nedeni, tane sınırlarından arınmış olan amorf yapılarıdır. Altlık bileşiminin veya yapısının akımsız NiP kaplamaların korozyon özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğuna dair çok az kanıt vardır. Bununla birlikte, altlık yüzey kalitesinin düşük olması, kaplama yüzeyinde korozyon performansını bozabilecek kusurlara neden olabilir. Gool ve arkadaşlarının sodyum klorür çözeltisinde akımsız NiP kaplamasının korozyon davranışını incelemiş ve kaplama kusurlarının bulunduğu yerlerde korozyon çukurlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir [34]. Benzer şekilde, mikrokristalin NiP kaplamaları ile, tane sınırlarında çukurlar gözlemlendiğini bulmuşlardır.

Korozyon özelliklerini belirlemek için potansiyodinamik teknikler kullanan raporlar, elde edilen polarizasyon testi ile kaplamaların fosfor içeriğine ve kaplama yapısına göre farklı türde değişimlerin oluştuğunu göstermektedir. Nötr sodyum klorür ve alkalın ortamlarda akımsız NiP kaplamaların korozyon direnci, Flis ve Duguette göre pasif tabakadaki fosforun fosfat formunda olduğunu iddia etmişlerdir [35]. Tane

sınırlarının olmayışı ve fosfor oranının yükselmesiyle birlikte korozyon direncini de olumlu etkilenmesine neden olacaktır. Akımsız NiB kaplamanın 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve ağ. %4 NaCl'de korozyon direnci, nikel nazaran daha gelişmiş direnç gösterirken, akımsız NiP ile karşılaştırıldığında direncinin daha az olduğu bulunmuştur [20]. Korozyon test sonuçlarına bakıldığında akımsız NiB kaplamaların pasifleşmediği ve asidik bir ortama maruz kaldıklarında çukurlar gözlendiği bulunmuştur. Ayrıca ısıl işlem görmüş kaplamalar pasif bir tabaka sergilememiş, ancak çukur oluşumundan ziyade korozyona uğramış homojen bir durum göstermişlerdir. Akımsız NiB'un düşük korozyon özelliklerinin, kaplamada bulunan tane sınırlarının çökelti fazlarının varlığından kaynaklandığına inanılmaktadır.

Nikel dışında büyük ölçekte akımsız kaplanan diğer metal, baskılı devre kartlarının imalatında kullanılan bakırdır. Bakırın akımsız biriktirilmesi için birçok kaplama çözeltisi formülasyonu vardır. Ancak kullanılan indirgeyici hemen hemen her zaman formaldehittir. Akımsız bakır birikimi için çözeltilerin kararlılığını araştıran ilk kapsamlı çalışma 1964 yılında Goldie tarafından gerçekleştirilmiştir [36]. Formaldehit varlığında seyreltik bir bakır sülfat ve Rochelle tuzu (sodyum potasyum tartarat) çözeltisi kullanarak gelişmiş bir kararlılık sağlamıştır. Bununla birlikte, birikme hızının nispeten yavaş olduğu bulunmuştur. Ticari kaplama çözeltileri, EDTA veya tartarat iyonları ile komplekslenmiş bakır (II) iyonlarının formaldehit kullanılarak indirgenmesine dayanmaktadır. Çözeltinin kararlılığı, akımsız bakır kaplamaların biriktirme prosesini ve özelliklerini etkilemektedir. Kararlaştırıcılar magnezyum, lantan, galyum, talyum tuzları, karbonatları, fosfatları, boratları, silikatları ve arsenatları içermektedirler [37].

Kapsamlı olarak incelenen akımsız bakır kaplamanın en önemli özelliği sünekliğidir. Bu önemli özelliği etkileyen faktörler arasında moleküler hidrojen, kaplama çözeltisi bileşimi (kararlaştırıcılar vb.), kaplamanın tane büyüklüğü, düşük sıcaklıkta tavlama ve altlık tipi yer almaktadır [38]. Farklı indirgeyici ajanların kullanımını içeren diğer kaplama çözeltisi formülasyonları, örneğin sodyum hipofosfit ve giyoksilik asit araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. İndirgeyici olarak giyoksilik asit,

formaldehit kullanılan kaplama banyolarına kıyasla daha üstün banyo kararlılığı ve daha yüksek kaplama hızlarına sahiptir [39].

Akımsız kobalt ilk olarak Brenner ve Riddell tarafından akımsız Kobalt-Fosfor (CoP) şeklinde sodyum hipofosfit kullanılarak yapılmıştır [5]. Akımsız kobaltın ana kullanım alanları manyetik kayıt ve depolama endüstrisidir. Akımsız CoP kaplamaların manyetik özellikleri, kaplama çözeltisi bileşimi ve kaplama prosesi parametrelerde yapılan değişikliklerle değiştirilebilmektedir. Akımsız kobalt kaplama çözeltileri için kaynak bileşik ya kobalt klorür ya da kobalt sülfattır. Sodyum hipofosfit kullanımını içeren kaplama çözeltileri, 7,0 ila 9,5 pH arasında ve 17 ila 77 °C sıcaklıklarda çalışır. Akımsız kobalt birikimi için kullanılacak diğer indirgeyiciler arasında DMAB ve sodyum bor hidrür bulunur. İndirgeyici olarak DMAB kullanılan asidik bir çözeltiden akımsız kobaltın biriktirilmesi 1974'te Pearlstein ve Weightman tarafından geliştirilmiştir [40]. Bu kaplama çözeltisi, 70 °C'de, 13 µm/saat'lik bir kaplama hızına sahiptir. Bununla birlikte, akımsız kobaltın biriktirilmesi için kullanılan bir başka yöntem de bir alkalın kaplama çözeltisinden CoB kaplamalar elde etmektedir. Sodyum borohidrür kullanımı, CoB'nin oda sıcaklığında başarılı bir şekilde birikmesini sağlamıştır [41]. Bu kaplama çözeltisi, yüksek pH şartlarında, tipik olarak pH 11'de çalışmaktadır. Akımsız kobalt kaplama çözeltilerinin birçoğu için, çözelti içindeki metal iyonlarının kompleksleştirilmesi sodyum sitrat, tartarat ya da EDTA ile elde edilmektedir.

Akımsız altın kaplamaların üretimi için ilk kaplama raporları 1970'lerin başında Okinaka ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır [42]. Okinaka tarafından yapılan kaplama çalışmalarında indirgeyici olarak potasyum bor hidrür veya DMAB kullanılmaktadır. DMAB veya potasyum bor hidrür kullanımının alışılmadık bir özelliği, AuB kaplamalarının değil saf altın kaplamaların elde edilmesidir. Kaplama çözeltileri, çözeltide stabilize edilmiş altın üretmek için potasyum siyanür varlığında bir altın siyanür kompleksi kullanılmaktadır. Çözelti, 75 ila 85 °C arasındaki alkali koşullarda, 0,5 ila 3,0 µm/saat arasında yavaş bir birikme hızına sahiptir. Ayrıca yavaş bir kaplama hızı, bu çözeltilerin zayıf kararlılığa sahip olmasına neden olur. Bu kaplama çözeltilerinin kararlılığını arttırmak için farklı çalışmalar yapılmıştır. Bir



yaklaşım, eser miktarda kurşun veya talyum iyonlarının eklenmesi olmuştur. Bu ilaveler, kaplama faktörü ile kaplama hızının artmasına neden olmuştur. İkinci bir yaklaşım, çift indirgeyici ajanların kullanılmasıdır. Iacovangelo indirgeyici ajanlar olarak hem DMAB hem de hidrazin hidrat içeren bir kaplama çözeltisi kullanılmıştır [43]. Sonuç, 7 µm/saat 'dan daha yüksek kaplama hızlarında saf altın biriktiren bir banyo oluşturulmuştur.

Potasyum bor hidrür veya DMAB dışındaki indirgeyici ajanlar kullanılan altın için kaplama çözeltilerinden en eskisi sodyum hipofosfittir [42]. Nötr (pH=7) ve 93 °C sıcaklık seçilerek altın kaplamalar yapılmıştır. Ancak işlemin otokatalitik olarak gerçekleşmediği ve altının altlık metalinin yüzeyine difüzyon ile kaplandığı düşünülmüştür. Altının kaplanmasında hidrazin hidratın indirgeyici olarak kullanılan başka bir kaplama çözeltisi 1962'de rapor edilmiştir [44]. Bu çözelti nötr ortam ve 95 °C'de çalışarak 1 ila 7 µm kalınlıkta altın kaplamalar elde edilmiştir. Ancak DMAB ve potasyum bor hidrür içeren indirgeyiciler içeren bu tip çalışmalar detaylı araştırılmamıştır. Tiyoüre ve askorbik asit de altının akımsız kaplanmasında indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır [45]. Bu kaplama çözeltilerinin bir diğer önemli özelliği de altın siyanür komplekslerinin yerine altın tiyosülfat kullanmasıdır. Tiyoüre esaslı kaplama çözeltisi pH 9 ve 80 °C'de çalışmakta ve 2 µm/saat hızında bir altın birikimi sağlanmaktadır. Askorbik asit kaplama çözeltisi ise pH=6 ve 60 °C'de çalıştırılmakta ve 1,5 ila 2 µm/saat kaplama hızında altın kaplamalar gerçekleştirilmektedir. Bu çözeltilerin birikme hızı, DMAB veya potasyum bor hidrür kullanılan indirgeyicilere kıyasla yavaş olsa da siyanür içermeyen bir altın kompleksinin kullanılması büyük bir avantajdır.

Kalayın sodyum hipofosfit tarafından akımsız kaplanması alışılmadık bir durumdur. Çünkü kalayın katalitik özelliği yoktur. Akımsız kalay kaplamayı ilk raporlayan Molenaar, çalışmalarında 20 µm'dan fazla kaplama biriktirebilmiştir [46]. İşlem metalik kalay mevcudiyetinde kalay (II) iyonlarının kontrollü disproporsiyonlaşmasından faydalandığından, indirgeyici ajan kullanılmamıştır. Sonuç olarak, kalayın bu şekilde kaplanması gerçekten akımsız olarak tanımlanamaz. Kalayın disproporsiyonlaşması, çözeltide kalay (IV) iyonlarının varlığından

etkilenmez. Çözeltinin içinde kalay oluşumunun önlenmesi, tartarat iyonlarının eklenmesiyle elde edilmiştir.

Platin, rodyum ve rutenyumun akımsız kaplamaları ile alakalı çok az sayıda rapor mevcuttur. Bu metallerin akımsız kaplanması kapsamlı bir şekilde incelenmemiştir. Birkaç araştırmacı başarıyla saf akımsız platin biriktirmiştir, ancak kaplamaların özellikleri iyi belgelenmemiştir. Akımsız platin kaplamaların kaplama banyoları alkalın çözeltisi içinde  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  ve  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  bileşiklerine dayanmaktadır [20]. Bu çözeltiler 35 °C ila 50 °C arasında çalışır ve yaklaşık olarak saf platin 3 µm/saat'lik bir kaplama hızında birikin sağlamıştır. Platinin akımsız birikimi için başka bir kaplama çözeltisi Valsiunienne ve arkadaşları tarafından indirgeyici olarak sodyum bor hidrür kullanılmasıyla denenmiştir [20]. Kaplama çözeltisi, platin iyonu kaynağı olarak  $\text{Na}_2\text{PtCl}$  içeren ve etilen diamin ile kompleks hale gelen bir platin iyonu kaynağı bulundurmaktadır. Kararlaştırıcı olarak rodanin (2-merkapt-4-hidroksitiyazolun) kullanılmış, çözeltinin çalışma pH'ı 11 ve sıcaklığı 70 °C seçilmiştir ve elde edilen platin birikim hızı 1,5 µm/saat olarak bulunmuştur.

Raporlanan tek akımsız rodyum kaplama çözeltisi, sodyum nitrat ve  $\text{NH}_4\text{OH}$  içeren bir rodyum triklorür çözeltisine dayanmaktadır. 60 °C'de hidrazin hidrat indirgeyicisinin eklenmesi ile rodyum kaplanması yapılmıştır [20].

### **BÖLÜM 3. NİKEL ESASLI AKIMSIZ KAPLAMA SİSTEMLERİ**

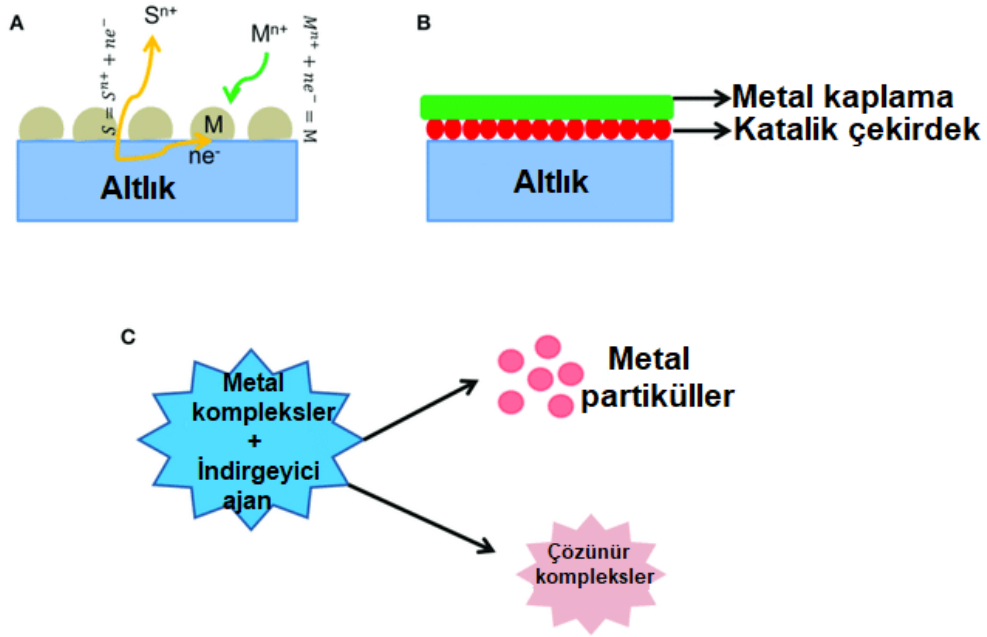
Harici bir akım geçişi olmaksızın sulu bir çözeltideki metal iyonlarının otokatalitik ya da kimyasal indirgenme ile çözeltideki metal iyonlarının bir altlıkta metal olarak birikmesi akımsız kaplama olarak adlandırılmaktadır [5,6]. Akımsız kaplama prosesi çözeltideki dahili bir akım sağlayıcı olan indirgeyici ajan sayesinde kimyasal bileşenlerin oksidasyonu ile metalik iyonların indirgenmesini ve bir film tabakası biriktirilmesini sağlayan otokatalitik bir yöntemdir. Akımsız kaplama prosesinde birikme metal bir altlığın ya da katalizörün yüzeyinden elektronların transferi sayesinde çözelti içindeki metal katyonun indirgenmesine dayanmaktadır. Çözelti kullanılan indirgeyicinin proses sırasında yükseltgenmesiyle açığa elektron çıkmakta ve bu açığa çıkan elektron metal katyonuna iletilerek indirgenmesini sağlamaktadır.

Bakır sülfat çözeltisine daldırılmış çelik üzerine bakırın biriktirilmesini sağlayan daldırma ile kaplama ve kimyasal indirgenme prosesi olan gümüşleme gibi prosesler akımsız kaplamaların dışında tutulmaktadır. Galvanik yer değiştirme ya da daldırma ile kaplanacak metal, çözelti içinde çözünerek çözeltideki metal iyonları ana malzeme üzerine birirmektedir. Bu tür bir mekanizmada herhangi bir indirgeyicinin metal katyonunu indirgemesi yerine ana malzemenin kendisi indirgenme ajanı olarak kullanıldığından otokatalitik kaplamadan farklıdır. Ayrıca bu tür proseslerle elde edilen kaplamaların yapışma mukavemetinin zayıf olmasından dolayı geniş bir biçimde kullanımı söz konusu değildir. Fakat akımsız kaplama prosesi kaplamaların mükemmel korozyon ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle endüstride geniş kabul görmektedir ve aynı zamanda lehimleme amaçları için de kullanışlıdır.

Akımsız kaplamanın daldırma kaplama ile arasındaki fark bir yüzey üzerinde meydana gelen metal kaplamanın otokatalitik indirgeme prosesi ile gerçekleştirilmesi; elektrolitik kaplama arasındaki fark ise herhangi bir elektrot kullanılmamasının yanı sıra

çekirdeklenme başladıktan sonra birikme işleminin otokatalitik olarak devam etmesidir [47]. Diğer yandan bir daldırma kaplama çözeltisi, alt tabakanın yüzey kaplamasının çözelti içinde olan daha soy bir metal tarafından yer değiştirmesi prensibine göre çalışır.

Şekil 3.1.'de galvanik yer değiştirme reaksiyonu, akımsız kaplama ve disproporsiyonlaşma reaksiyonlarının şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.1. Çeşitli kaplama proseslerinin şematik gösterimi: a) Galvanik yer değiştirme reaksiyonu, b) indirgeyici ajan kullanılarak indirgeme ve c) disproporsiyonlaşma reaksiyonu [48].

Şekil 3.1.a.'da şematik olarak gösterilen proseste daha az soy olan bir metal (S) daha soy bir metal içeren bir çözeltiye maruz bırakıldığında kendiliğinden bir elektrokimyasal reaksiyon (redoks reaksiyonu) gerçekleşerek Reak. 3.1 ve 3.2 gösterildiği gibi daha soy metal kendinden daha az soy olan diğer metalden üretilen elektronlar tarafından indirgenir. Bu teknik, pil ve katalizör gibi farklı uygulamalar için kullanılan çeşitli nano yapılar geliştirmek için de kullanılmaktadır.



Şekil 3.1b.'de daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz akımsız kaplamaların şematik görünümü gösterilmektedir. Bu proseste kullanılan indirgeyici oksidasyona uğrayarak çözeltide bulunan metal iyonlarına elektron sağlar. Altlık bir metal iyonu içeren çözeltiye maruz bırakılırken altlık üzerinde kendiliğinden bir metal birikimi meydana gelmektedir. Şekil 3.1.'deki şematik diyagramda ise disproporsiyonlaşma reaksiyonları modellenmiştir. Disproporsiyonlaşma reaksiyonunda asitler/tuzlar ya da karbon mono oksit gibi belirli maddelerin varlığında metal kompleksi metal partiküllerin ve diğer çözünen ürünlerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu teknik ise genellikle katalizör metal partiküllerinin üretiminde kullanılmaktadır [48].

Akımsız kaplama tekniği elektrolitik kaplama tekniğine göre banyo ömrü haricinde birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar arasında kaplamaların fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinden bahsedebiliriz. Aynı zamanda elektrolitik kaplama prosesinde keskin kenarlara ve karmaşık yapılara sahip malzemeleri kaplamada problem yaşanırken; akımsız kaplama prosesinde çözeltinin temas ettiği her noktada kaplama gerçekleştiğinden dolayı altlık malzemelerin her noktasında aynı özellikte kaplamalar gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, akımsız kaplama prosesinde kaplamalardan istenilen özellikler banyonun farklı pH'ı, sıcaklığı ve bileşimi seçilerek değiştirilebilmektedir.

Genel olarak akımsız kaplama banyosu bir metal iyon kaynağı (metal tuzu), indirgeyici ajan, kompleks yapıcı ajan, stabilizatör, tamponlama ajanı, ıslatma ajanı içermektedir. Akımsız kaplama prosesi, alaşım kaplamaların biriktirilmesi için en iyi yöntemlerden biridir. Bu teknik uygun indirgeyici kimyasallardan salınan elektronlar tarafından katyonların altlık/çözelti ara yüzünde otokatalitik indirgeme ile ikili, üçlü veya dörtlü alaşımlar üretmek için kullanılabilir [47].

Son yıllarda akımsız kaplama, mühendislik [49], yüzey bilimi [50], ayırma ve saflaştırma teknolojisi [51] ve benzeri [52] alanlarındaki uygulamaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Akımsız kaplama tekniğinde nikel, bakır, altın, gümüş, paladyum ve kobalt gibi birçok metal biriktirilmektedir. Akımsız nikelin, özellikle nikel/fosfor alaşımının endüstriyel kullanımları benzersiz özelliklerinden dolayı istikrarlı bir

şekilde artmıştır. İndirgeyici madde olarak hidrazin kullanılarak neredeyse saf nikelin otokatalitik biriktirilmesi yıllardır bilinmektedir, ancak bu işlem endüstride kendine çok az bir yer bulmuştur. Nikel/fosfor veya nikel/bor alaşımları endüstriyel üretimlerin %95'i bu alaşımlardan yapıldığında çoğunlukla "akımsız" kelimesiyle eşanlamlı olarak kabul edilmektedir.

Banyo bileşimi kaplama prosesini etkileyen en önemli parametredir. Bununla birlikte pH, sıcaklık, yüzey alanı gibi diğer faktörler de kaplama işlemini önemli bir şekilde etkilemektedir. Nikel tuzu konsantrasyonundaki değişimler nikel indirgeme hızı üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Ancak indirgeyici konsantrasyonundaki değişim kaplama hızını önemli ölçüde etkilemektedir. İndirgeyici konsantrasyonlarındaki artış, nikelin indirgenme oranını iyileştirmesine rağmen; fazla miktarlarda indirgeyici ajan kullanılması durumunda altlığın dışında kalan yerlerde de reaksiyonların oluşmasına sebebiyet vermektedir. Uygun miktarda indirgeyici kaplama sırasında oluşan reaksiyonların gözlemlenmesiyle ayarlanabilir. Zayıf hidrojen oluşumu, düşük konsantrasyonda indirgeyicinin bir göstergesi; şiddetli bir hidrojen oluşumu ise aşırı indirgeyici içerdiğini göstermektedir.

Sıcaklık, proses hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Akımsız kaplama prosesinin hızı sıcaklık artışıyla artmakta ve yaklaşık 92 °C'de maksimuma ulaşmaktadır. Bu sıcaklığın ötesinde, çözeltinin pH'ını korumak zorlaşır ve bu nedenle kaplamanın kalitesi bozulur. Banyo yüklemesi (bath loading) arttıkça çökeltme oranı artar. Kaplama banyosunun tamamen ayrıştığı kritik bir banyo yükleme faktörü vardır.

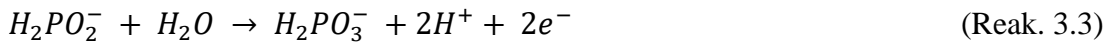
Akımsız kaplamada, metal iyonları, basitçe elektron vericileri olan kimyasal indirgeme ajanlarının etkisiyle metale indirgenir. Metal iyonları, elektron vericilerle reaksiyona giren elektron alıcılarıdır. Akımsız kimyasal reaksiyonu indirgeyici ajanın oksidasyonuna izin veren otokatalitik bir işlemdir.

Sodyum hipofosfit, aminoboran, sodyum borhidrür ve hidrazini içeren birçok indirgeyici ajan akımsız kaplama proseslerinde ticari olarak kullanılmaktadır. Bunların arasında hipofosfit banyoları düşük maliyet ve yüksek korozyon direnci gibi

özelliklerinden dolayı borlu ve hidrazin içeren banyolara nazaran daha çok tercih edilmektedir.

Metal iyonlarının hipofosfit ile indirgenme mekanizması iki reaksiyon içermektedir. Bu iki reaksiyondan biri hipofosfit iyonlarının katalitik olarak yükseltgenmesi diğeri ise nikel iyonlarının katalitik yüzeyde indirgenmesidir. Açığa çıkan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeyde absorbe olur ve bu anodik bir reaksiyondur. Katalizörün yüzeyindeki nikel iyonu daha sonra absorbe olmuş aktif hidrojen tarafından indirgenir ve bu da bir katodik reaksiyondur. Gould ve Marshall akımsız birikme reaksiyonunun kimyasal indirgeme reaksiyonu değil de elektrokimyasal bir mekanizma tarafından kontrol edildiğini bulmuşlardır [53,54]. Genel akımsız kaplama mekanizması anodik ve katodik olmak üzere kısmi elektrokimyasal reaksiyon olarak yorumlanmaktadır [55]. Yüzeğe absorbe olmuş hidrojen az miktarda hipofosfiti suya, hidroksil iyonuna ve fosfora indirgemektedir. Mevcut hipofosfitin çoğu nikel ve fosforun birikmesinden bağımsız olarak katalitik olarak ortofosfata ve gaz halindeki hidrojene oksitlenmektedir. Genel olarak, ortalama %37'lik bir verimlilikte her 200 gr nikeli, biriktirmek için 1 kg sodyum hipofosfit gereklidir [6,23]. Hipofosfit ile indirgenmiş nikel kaplama çözeltilerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. En yaygın kabul gören mekanizmalar aşağıdaki denklemlerle gösterilmektedir [56].

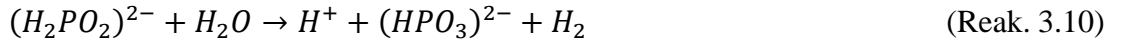
Hipofosfitin katalitik oksidasyonu katalitik yüzeye elektronlar iletilerek nikel ve hidrojen iyonlarını indirgendiği elektrokimyasal mekanizma aşağıda gösterilmiştir:



Yüzeyde adsorbe edilen hipofosfit molekülünün katalitik dehidrojenasyonunun sonucu olarak atomik hidrojenin oluştuğu atomik hidrojen mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Yüzeye absorbe olmuş hidrojen Reak. 3.7'de gösterildiği gibi daha sonra nikeli indirgemektedir.



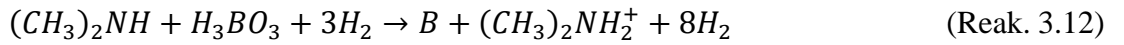
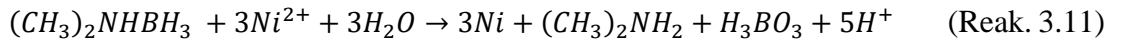
Eş zamanlı olarak, absorbe olan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeydeki az miktarda bulunan hipofosfiti suya, hidroksil iyonuna ve fosfora indirgemektedir (Reak. 3.9). Mevcut hipofosfitin çoğu katalitiktir ve ortofosfit ve gaz halindeki hidrojene oksitlenmektedir (Reak. 3.10). Bu durum nikel ve fosfor birikmesi devam ederken akımsız nikel kaplama çözeltilerinin verimini düşürmektedir. Hipofosfit kullanım miktarı, tampon katkı maddesinin doğasına göre değişkenlik göstermektedir. Hipofosfit en fazla sodyum asetat içeren çözeltilerde kullanılırken en az sodyum sitratlı banyolarda kullanılmaktadır. Prosesin en temel özelliği, kaplama banyosunun bileşimindeki değişimdir. Kaplama işlemi sırasında nikel tuzu ve hipofosfit konsantrasyonu azalmakta ve asit konsantrasyonu artmaktadır. Bu da biriktirme hızının düşmesine neden olmaktadır [23].

Akımsız nikel banyolarında N-dimetil amino boran (DMAB) ve N-dietil amino boran (DEAB) olmak üzere ticari olarak iki tür aminoboran kullanılmaktadır. DEAB esas olarak Avrupa işletmelerinde kullanılırken, DMAB genellikle ABD'de kullanılmaktadır. DMAB, sulu çözeltilerde kolaylıkla çözünür iken; DEAB kaplama banyosunda karıştırılmadan önce etanol gibi kısa zincirli bir alifatik alkol ile



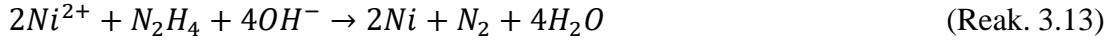
karıştırılmalıdır. Aminboranlar, geniş bir pH aralığında etkili indirgeyici maddelerdir. Ancak kaplama prosesi sırasında hidrojen ortaya çıkması sebebiyle kaplama işleminin gerçekleştirilebileceği daha düşük bir pH sınırı vardır [23]. Bor hidrürler ile karşılaştırıldıklarında, amino boranlar geniş bir pH aralığında etkili indirgeme gücüne sahiptirler. Amino boranların indirgeyici olarak kullanıldıkları nikel banyoları hem asidik hem de bazik olarak çalıştırılabilmektedir. Genel olarak 1 kg nikeli biriktirmek için 1 kg DMAB'a ihtiyaç vardır [47]. Amino boranlar, plastiklerin ve metalik olmayan altlıkların kaplanması ve ayrıca bakır, altın, gümüş ve kobalt gibi diğer metallerin akımsız olarak biriktirilmesi için iyi bir indirgeyici ajandır.

DMAB'ın indirgeyici olarak kullanıldığı akımsız nikel banyolarında nikelin indirgenme reaksiyonu (Reak. 3.11)'de ve borun indirgenme reaksiyonu ise (Reak. 3.12)'de gösterilmiştir.



Sodyum borhidrür, akımsız nikel kaplama için mevcut güçlü indirgeyici ajanlardan biridir. Asit ve nötr pH aralıklarında, bor hidrürler kolaylıkla hidrolize edilir ve nikel iyonlarının varlığında nikel borür oluşur. Alkali çözeltilerde (pH>13), borhidrür katalitik olarak dekompoze olmaktadır. Genel olarak, 1 kg nikeli biriktirmek için 600 g sodyum borohidrür gerekir ve biriken kaplama tabakasının %93'ten fazlası nikeldir. Banyonun pH'ı 12'nin altına düşmesine izin verilirse, çözeltinin kendiliğinden bozunabilir. Yüksek çalışma pH'ı nedeniyle, borohidrürlü kaplama banyoları alüminyum altlıklar için kullanılamamaktadır.

Hidrazinin indirgeyici olarak kullanıldığı nikel banyolarında safa yakın (%99) nikel tabakaları birikebilmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklardaki dengesizliği nedeniyle, bu banyolar kararsız olma eğilimindedir ve kontrol edilmesi de zordur. Nikel ile hidrazinin reaksiyonu aşağıdaki denkleme göre yazılabilir:



Akımsız nikel çözeltilerinin enerji miktarı veya sıcaklığı, kaplanma oranını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kaplama hızı 65 °C'nin altındaki sıcaklıklarda düşüktür ve sıcaklık artışı ile kaplama miktarı artmaktadır. Bu neredeyse tüm sistemler için geçerlidir. Genel olarak çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 90 °C civarındadır ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda banyo kararsız hale gelme eğilimindedir [19].

Akımsız kaplama banyolarının bozunmasını engellemek ve reaksiyonu sadece katalitik yüzeyde oluşacak şekilde kontrol etmek için kompleks yapıcı maddeler eklenmesi gerekmektedir. Kompleks yapıcı maddeler, reaksiyon için mevcut olan serbest elektron (nikel) miktarını kontrol etmek için eklenen organik asitler veya bunların tuzlarıdır. Kompleks yapıcı maddeler ayrıca çözeltiyi tamponlamakta ve nikel fosfit partiküllerinin çökmesini engellemektedir. Sodyum sitrat, nikel fosfit oluşumunu azaltan kompleks yapıcı bir maddedir ancak birikme oranını azaltmaktadır [56]. Nikel kompleksleri oluşturma yeteneği, glikolik, süksinik veya malonik asitlerin tuzları gibi önerilen bazı katkı maddelerine atfedilmiştir. Ancak bunlar nikel fosfitin çökeltilerinin oluşumunu durdurmada başarısız olmaktadır. Kaplama banyolarına hidrojeni nötrleştirmek için periyodik olarak amonyak, hidroksitler veya karbonatların da eklenmesi gerekebilmektedir. Kaplama çözeltisinde kullanılan kompleks yapıcılar ayrıca kaplamanın kalitesi, iç gerilimi, gözenekliliği özellikle fosfor ve bor içeriği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Hızlandırıcılar ise birikme hızını artırmak için genellikle kaplama çözeltisine küçük miktarlarda eklenirler ve kaplama hızının ekonomik olarak yüksek olmasını sağlamaktadırlar. Hızlandırıcının ana işlevi, indirgeyici moleküllerindeki hidrojen ve fosfor/bor atomları arasındaki bağı kaybetmek, fosfor ve borun uzaklaştırarak katalitik yüzeyde absorbe olmasını sağlamaktır.

Kararlaştırıcı olarak da adlandırılan inhibitörlerin eklenmesi, kaplama banyosu ve kaplamalar üzerinde hem faydalı hem de zararlı etkilere sahiptirler. Küçük miktarlarda, bazı inhibitörler birikme hızını ve kaplamaların parlaklığını

arttırmaktadır. Altlık doğası gereği katalitik olmalıdır. Aksi takdirde üniform bir birikmenin başlayabilmesi için altlığın yüzeyi uygun ön işleme katalitik hale getirilmeli ve ardından akımsız banyoya daldırılmalıdır. Altlık yüzeyinde bir kez biriktirmeye başladığında metal çekirdekleri katalizör görevi görür ve proses katalitik olarak devam eder. Akımsız nikel biriktirme sırasında, indirgeme yan ürünleri olan ortofosfit veya borat ve hidrojen iyonlarının yanı sıra altlıktan çözülmüş metal çözelti içinde birikmektedir. Yan ürünler, banyonun birikme oranını etkiler ve kaplamaların fosfor/bor içeriğini artırmaktadır. Kaplamadaki ortofosfit konsantrasyonu artması kaba taneli birikintilere ve banyonun kendiliğinden bozunmasına neden olmaktadır. Genel olarak Bi, Pb, Cd ve Te ilaveleri banyo kararlaştırıcıları olarak işlev görmektedirler [19]. Bizmut ve tellür, banyonun kararlılığında kurşun ve kadmiyuma göre daha az etkilidirler. Bu kararlaştırıcılar kaplama banyolarına ppm mertebelerindeki konsantrasyonlarda ilave edilmektedir.

Akımsız nikel kaplama, mükemmel korozyon ve aşınma direnci, süneklik, yağlayıcılık, lehimleme ve elektriksel özellikler gibi özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kabul görmektedir. Bu kaplamalar, elektrolitik nikel kaplamalara göre kalınlık bakımından daha üniformdur. Akımsız Ni için kaplama banyoları esas olarak nikel sülfat (Ni kaynağı), sodyum hipofosfat (indirgeme ajanı) ve çözünmeyen nikel hidroksit çökeltilerinin oluşmasını önlemek için kullanılan kimyasallardan oluşmaktadır. Ancak kaplama sırasında meydana gelen reaksiyon sonucunda hidrojen oluşumu pH'ı düşürmekte ve bunu önlemek için genellikle Na ve K'nin alkali tuzları veya amonyum iyonları eklenmektedir.

Kaplama sırasında açığa çıkan hidrojenler altlığa yapışabilmekte ve hidrojeni çıkarmak için kaplama sonrası bir ısıl işlem prosesine ihtiyaç duyabilmektedir. Akımsız nikel kaplamaların endüstriyel olarak kaplanması dört indirgeme ajanı kullanılmaktadır. Sodyum hipofosfit, endüstriyel uygulamada %90 paya sahip olan nikel fosfor alaşım kaplamaları üretmek için kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür ve amino borlar nikel bor alaşım kaplamaları üretmek için kullanılırken; hidrazin ise %99'un üzerinde saflığa sahip saf nikel kaplamaları üretebilmek için kullanılmaktadır. Kaplamada nikel ile birlikte biriken fosfor ve bor miktarı kaplamanın yoğunluğunu

düşürmeleri ve normal kristal yapısını bozan amorf alaşım oluşturmalarından dolayı kontrol edilmelidir. Ancak amorf yapının istendiği bazı uygulamalarda bu yapının sağlanabilmesi de büyük önem arz etmektedir. Yüksek fosfor içerikleri aynı zamanda nikel ile ilişkili manyetik özellikleri de azaltmaktadır ve yüksek fosforlu akımsız nikel kaplamaların en büyük uygulaması ise bellek disklerindeki manyetik kaplamaların altındaki katmanlardır. Ayrıca, yüksek fosforlu kaplamalar, kaplamanın sertliği ve fosfor içeriği ile ters orantılı olduğundan, düşük sertlik sergilemektedirler. Bununla birlikte, bu tür kaplamalarda NiP amorf alaşımı kristalin nikel ve sert nikel fosfit fazına dönüştüren 300-400 °C'de bir ısı işlemi yüksek sertlik yeniden kazandırılmaktadır. Ancak bu durum kaplamanın sertliğini artırırken, korozyon direncini de azaltmaktadır [57]. Sertleşme derecesi fosfor içeriğine, ısı işlem sıcaklığına ve zamana bağlıdır. Düşük fosforlu nikel kaplamaları sertliğini arttırmak için düşük sıcaklığa (yaklaşık 350 °C) ve yüksek fosfor alaşımlarını sertleştirmek için yüksek sıcaklığa (yaklaşık 400 °C) ihtiyaç duyulmaktadır. Nikel bor alaşım kaplamalar, nikel fosfor kaplamalarda yaygın olmayan başka ek özellikler sağlayabilmektedirler. Benzer şekilde nikel bor kaplama özellikleri bor içeriğine göre değişkenlik göstermektedir. Düşük borlu kaplamalar çoğu uygulama için en uygun olanıdır.

Akımsız nikel kaplamalar saf ve siyah nikel kaplamalar, alaşım kaplamalar (NiP, NiB ve çoklu alaşımlar vb.) ve kompozit kaplamalar olarak farklı tiplerde literatürde incelenmiştir. Saf nikel kaplamalarda indirgeyici ajan olarak hidrazin kullanılmaktadır. Nikel kaplamaları yanı sıra hidrazin kullanılarak altın ve paladyum gibi metaller de akımsız olarak biriktirilebilmektedir [58]. Saf nikel kaplamaları yarı iletken uygulamaları gibi alanlarda kendine yer bulmaktadır. Tipik bir saf nikel banyosunda nikel asetat, glikolik asit, EDTA, sodyum hidroksit ve hidrazin bulunmaktadır. Genel olarak alkali pH'larda (10,5-11), yüksek sıcaklıklarda (85-90 °C) kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Kaplama hızı ortalama 6-12 µm/saat mertebelerindedir. Biriktirilen saf nikelin sertliği yaklaşık olarak 450 Hv'lerde olup sünekliliği arttırmak için 450 °C'de 1 saat ısı işlemi maruz bırakılarak 125 Hv sertliğe sahip daha sünek kaplamalar elde edilebilmektedir [47].

NiP kaplamalar hem asidik hem de bazik kaplama banyolarından elde edilebilmektedir. Sıcak asidik kaplama banyoların alkali banyolara nazaran birçok avantajı bulunmaktadır. Sıcak asidik akımsız nikel banyoları daha kalın kaplamalar elde etmek için kullanılmaktadır. Asidik kaplama banyolarından elde edilen akımsız nikel daha iyi özellikler göstermesinin yanı sıra banyonun kararlılığı da daha yüksektir. Hem asidik hem de alkali NiP kaplama banyolarında indirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılmaktadır. Asidik kaplama banyoların çalışma pH'ı 5-6 civarındayken alkali kaplama banyolarının çalışma pH'ı 8-10 civarındadır. Asidik kaplama banyolarının birikme hızı alkali banyolarının yaklaşık 2-2,5 katı kadardır. Alkali kaplama banyolarının en büyük dezavantajı ise banyonun kararsız olmasıdır. Sıcaklık hassas bir şekilde kontrol altında tutulamaz ve 90 °C'nin üstüne çıkarsa pH amonyak kaybına bağlı olarak düşüş gösterebilmektedir. Alkali kaplama banyolarının asidik kaplama banyolarına nazaran avantajı ise daha düşük sıcaklıklarda çalıştırabilmesinden dolayı plastik yüzeylere kaplama yapmak için daha uygun olmasıdır. Alkali banyolardan elde edilmiş NiP kaplamalar elektronik endüstrisi için iyi lehimlenebilir özellikler gösterebilirken, düşük korozyon direnci göstermeleri, çelik üzerine yapışma problemleri ve yüksek pH'tan dolayı alüminyumun yüzeylerini kaplama sorunlarından dolayı kullanımı kısıtlıdır.

Asidik banyolardan elde edilen nikel kaplamalar çok parlak ve pürüzsüz bir yüzeye sahipken, alkali banyolardan elde edilen kaplamalar sadece parlak bir yüzeye sahiptir. Banyonun bazikliği arttıkça kaplamanın nikel içeriği artar veya fosfor içeriği azalır. Nikel tuzlarının konsantrasyonu, birikme hızı üzerinde bir etkiye sahip değildir. Yüksek nikel tuz konsantrasyonları, kaba nodüllerin oluşmasıyla kaplamaların kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Amorf alaşımları biriktirmek için sülfat ve klorür banyoları kullanılır. Sülfat banyolarının kullanımıyla elde edilen sonuçların sistematik iken; klorür banyolarının sonuçları ise gelişigüze'dir [19]. Ayrıca alüminyum altlıklar üzerindeki kaplama tabakası, pirinç altlık üzerindeki tabakaya göre daha yüksek manyetikleşme sergiler.

Akımsız nikel bor (NiB) kaplamalar da asidik ve alkali olmak üzere farklı kaplama banyolarında elde edilebilmektedir. Asidik NiB banyolarda indirgeyici olarak DMAB

kullanılmakta ve bor içeriği %0,1-4 arasında değişkenlik göstermektedir [59]. Asidik akımsız NiB kaplama banyolarının en büyük avantajı banyonun kararlılığı ve banyodan elde edilen kaplamaların yüksek ergime sıcaklığına (1350 °C) sahip olmasıdır. Akımsız NiB kaplamalar NiP kaplamalara göre daha yüksek sertlik gösterdiklerinden dolayı NiB kaplamalar genel olarak endüstriyel aşınma uygulamalarında kullanılmaktadır. Kaplama içerisindeki bor oranı %1'den fazla olduğunda kaplamalar iyi lehimleme, sert lehimleme ve ultrasonik bağlama özelliklerine sahiptirler. Ayrıca kaplamalardaki bor içeriğinin %5'ten fazla istenmesi durumunda ise alkil amin gibi hızlandırıcılar eklenerek daha fazla bor indirgenmesi sağlanabilir.

Alkali akımsız nikel bor kaplama banyolarında indirgeyici olarak N-dietil amino boran (DEAB) ve sodyum borhidrür kullanılmaktadır. DEAB indirgeyici olarak kullanıldığında kaplamalarda bor miktarı %0,2-4 arasında oluşurken; sodyum borhidrür kullanıldığında ise bor miktarı %4-7 arasında oluşmaktadır. Alkali NiB kaplama banyolarının çalışma sıcaklığı aralığı 20 ila 80 °C gibi geniş bir aralıktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalışan banyolar kararsız ve endüstriyel kullanımda sınırlı olduğu için soğuk kaplama banyoları daha çok tercih edilmektedir. İndirgeyi olarak DEAB kullanılan banyoların birikme hızı genellikle çok daha yavaştır. Etilen diamin gibi kompleks yapıcı ajanlar kullanılarak nikel hidroksitlerin birikmesi engellemek adına kullanılmaktadır [60]. Tipik bir alkalın sıcak akımsız NiB banyosunda nikel klorür, etilendiamin, sodyum borhidrür, talyum nitrat ve sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Bu kaplama banyosunun çalışma pH'ı 14 ve çalışma sıcaklığı 90 °C'dir. Soğuk alkalın kaplama banyosunun banyo bileşenleri ise nikel sülfat, DEAB, amonyum sitrat ve amonyum klorür olup, çalışma pH'ı 7,5 ve çalışma sıcaklığı 25-35 °C'dir.

Akımsız kaplama yöntemi ikili alaşımların yanı sıra üçlü hatta dörtlü alaşımları yapmak için de en uygun metotlardan biridir. Üçlü ya da dörtlü alaşım sistemleri literatürde çoklu alaşım olarak bahsedilmektedir. Örneğin NiCoP, NiFeP ve NiCoFeP gibi bazı alaşımlar üstün manyetik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Yüksek koersiviteye sahip kaplamalar yüksek kapasitede kayıt yapmak için tercih edilirken;

düşük koersiviteye sahip alaşım kaplamalar yüksek hızlı bilgisayarlar için kullanılmaktadır. Üçlü NiCuP alaşımlar (at. %1 Cu) NiP alaşımlarıyla karşılaştırıldıklarında daha iyi korozyon direnci ve daha yüksek süneklik göstermektedirler [61]. NiMoB gibi molibden içeren üçlü alaşımlar (at. %17 Mo, at. %0,3 B) iyi lehmlenebilirlik özelliklerinin yanı sıra ferromanyetizma özelliği göstermemesinden dolayı da elektronik endüstrisinde kullanışlı bir kaplama çeşididir. Tungsten içeren (at. %10 W) üçlü alaşım kaplamalar sertlik ve korozyon direncini artırmaktadır. %40'a kadar kalay içeren alaşımlar ise iyi korozyon direnci göstermektedirler. Genel olarak çoklu alaşımlar eşsiz kimyasal ve yüksek sıcaklık direnci, elektriksel ve manyetik özelliklerden ihtiyaç duyulanlara göre oluşturulabildiklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Akımsız NiP kaplamalara üçüncü bir elementin ilavesi kaplamanın özelliklerini etkilemektedir. Bakır ya da kalayın NiP alaşım sistemine ilavesiyle birlikte kaplamalar amorf durumdayken termal kararlılığı artmakta, paramanyetik davranışın korunmasını sağlamakta ve korozyon direncini iyileştirmektedir [62]. NiCuP kaplamalarda bakır miktarı ağırlıkça %17,2'ye ulaştığında en iyi korozyon direncini göstermektedir [63]. NiCuP sistemine bakır ilavesi, nikelin seçici olarak çözünmesini hızlandırır, bu da kaplamanın yüzey katmanındaki P ve Cu elementlerinin zenginleşmesine neden olmaktadır. Pasivasyon tabakası nikelin çözünmesini ve Ni<sup>2+</sup>'nin çözeltiliye difüzyonunu engelleyerek NiCuP kaplamanın korozyon direncini artırmaktadır [64]. Buna ek olarak, yumuşak çelik üzerindeki hibrit çok katmanlı NiCuP/Ti/TiN kaplamalar, NiCuP ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayısı ve nano sertlik açısından gelişmiş mekanik davranışa sahiptir. Bu nedenle, bu tür çok katmanlı hibrit kaplamalar, korozyon direncinin ve mekanik özelliklerin eş zamanlı olarak iyileştirilmesi için yüksek potansiyele sahiptirler [65].

Yüksek fosforlu kaplamalara kalay (ağ. % 1–2) veya bakır (ağ. %3-4) eklenmesi, amorf akımsız NiP kaplamaların kristalizasyon sıcaklığını artırmaktadır. Ultra yüksek yoğunluklu manyetik kayıt amacıyla anodik alümina membranda büyük ölçekli ve tekdüze akımsız NiWP alaşım nanotel dizileri üretilmiştir [66]. Ek olarak, NiP kaplamaya tungstenin eklenmesi termal kararlılığı ve mekanik özellikleri belirgin bir

şekilde artırmıştır. NiWP banyolarına bakır veya kalay iyonlarının ilavesi, artan kristalliğe sahip NiWCuP ve NiWSnP çoklu alaşımlar üretilmiştir [67,68].

Tampon maddesi olarak borik asit ve kompleks yapıcı madde olarak sodyum sitrat kullanılarak akımsız NiFeP alaşımları biriktirilmiştir [69]. Banyoda demir sülfat mevcudiyetinin, alaşımın birikmesi üzerinde yavaşlatıcı bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Kaplamalardaki demir oranı asla yüksek değerlere ulaşamamaktadır. Ancak maksimum ağı. %15,6'nın altında bulunan demir içeriği arttıkça ve fosfor miktarı azalmaktadır ve böylece kaplamaların mekanik özellikleri iyileşmektedir. Ayrıca NiP kaplama sistemlerine çinko ilavesi alaşım kaplamasının korozyon direncini iyileştirmektedir [70]. NiB sistemlerine molibden ve tungstenin ilavesiyle birlikte kaplamaların yüksek sıcaklıklardaki aşınma direncini iyileştirdiği bulunmuştur [71]. Sonuç olarak çoklu alaşım kaplama sistemleri oluşturularak daha üstün özellikteki kaplamalar elde edilerek spesifik uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

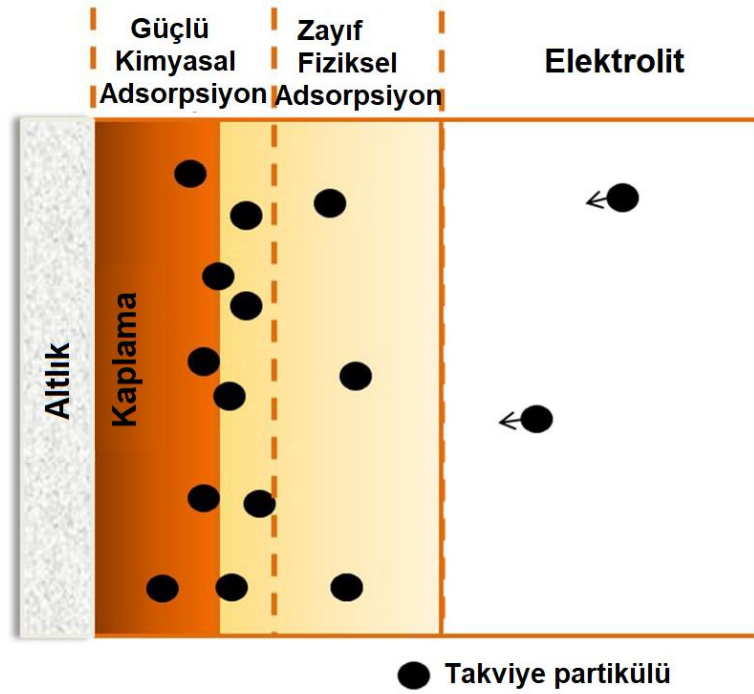


## **BÖLÜM 4. NİKEL ESASLI AKIMSIZ KOMPOZİT KAPLAMA SİSTEMLERİ**

Sert partiküllü veya metal olmayan malzemelerle birlikte akımsız kaplamaların biriktirilmesi, akımsız kompozit kaplamalar olarak adlandırılmaktadır. Aşınmaya dayanıklı akımsız kompozit kaplamalar ince partiküllü maddelerin takviye edilerek biriktirilmesiyle üretilmektedir. Kompozit kaplamalar elmas, silisyum karbür, alüminyum oksit gibi sert partiküller ve politetrafloroetilen (PTFE) parçacıkları gibi katı yağlayıcılar birlikte biriktirilebilir. Diğer küçük intermetalik bileşik partikülleri ve florokarbonlar, akımsız NiP ve NiB matrisine dahil edilebilmektedir. Akımsız kompozit kaplamalar başlangıçta başarılı olamamıştır ve genellikle banyonun bozunmasıyla sonuçlanmıştır. Bunun nedeni, ince partikül varlığının akımsız banyonun yüzey alanı yükünü normal akımsız banyodan yaklaşık 700-800 kat arttırması ve bu da banyonun kararsız hale gelmesine yol açmasıdır. Bununla birlikte, uygun kararlaştırıcıların yardımıyla, akımsız nikel kompozit kaplama hazırlanabilmiştir [72]. Partiküllerin akımsız nikel kaplamalarla başarılı bir şekilde takviye edilmesi 1960'lı yıllara dayanmaktadır [73].

Başlarda akımsız kompozit kaplamalar üretebilmek için mikrometre boyutlarındaki  $Al_2O_3$  ve SiC partikülleri matris içerisine ilave edilmek istenmiştir. Ancak bu ilk girişimler ince partiküllerin aglomerasyonundan dolayı başarısız olmuştur. Daha sonra uygun yüzey aktif malzemeler, kararlaştırıcılar ve daha iyi karıştırma araçlarının yardımıyla akımsız kompozit kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmeye başlanmıştır. Akımsız kompozit kaplamalarıda sertliğini geliştirmek için elmas, yüksek aşınma direnci ve mikrosertlik için  $ZrO_2$  ve  $Al_2O_3$ , aşınma ve korozyon dayanımını arttırmak için ise  $B_4C$  ve  $Si_3N_4$  gibi çeşitli ince partiküller ilave edilmeye başlanmıştır.

Akımsız metal kaplama matrisine partiküllerin ilave edilmesi üzerine farklı mekanizmalar önerilmiştir. Guglielmi'nin elektrolitik biriktirme sırasında meydana gelen kompozit kaplama prosesi için geliştirdiği model yaygın olarak kabul gören bir modeldir [74]. Bu modele göre, partiküllerin birlikte biriktirilmesi, Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi iki aşamalı bir adsorpsiyon mekanizması ile yönetilmektedir. Birinci adım, altlık yüzeyi üzerindeki partiküllerin fiziksel adsorpsiyonudur. Banyoda dağılmış partiküller mekanik hareketle yüzeye taşınmakta ve gevşek bir şekilde adsorbe olmaktadır. Altlık ve elektrolitin ara yüzeyindeki partikül akışı partikül konsantrasyonlarının, boyutlarının ve yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak belirlenir.



Şekil 4.1. Akımsız kompozit kaplamalar için Guglielmi modelinin şematik gösterimi [75].

Parçacıkların fiziksel adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak açıklanmaktadır. Bu nedenle, yüzeyin kaplaması Denklem (4.1)'deki gibi yazılabilir:

$$\sigma = kC_v/1 + kC_v(1 - \theta) \quad (4.1)$$

Yukarıdaki denklemde  $\sigma$  yüzey kaplaması,  $k$  adsorpsiyon katsayısı,  $C_v$  çözelti içindeki katı partikül hacmi ve  $\Theta$  ise nihai kaplamaya gömülü parçacıklarla birlikte katot yüzey kaplanmasının derecesini göstermektedir.

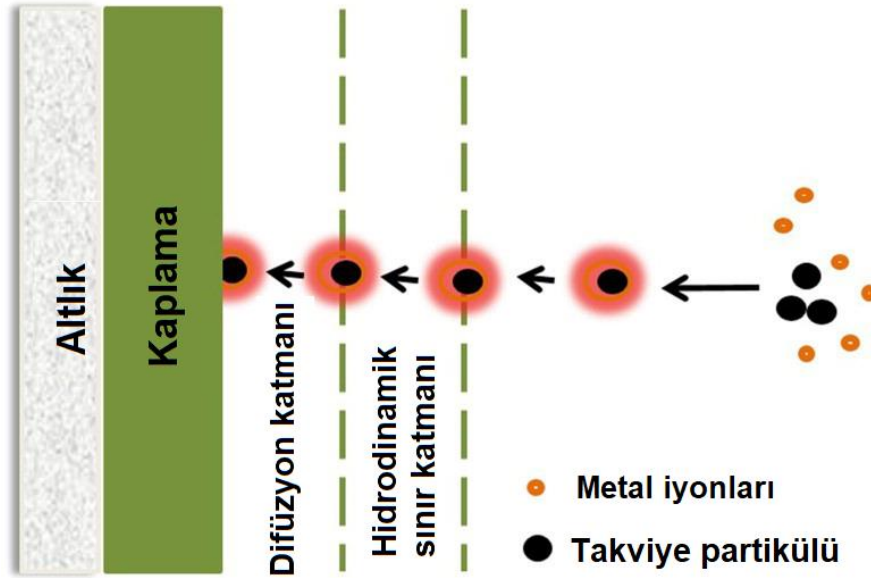
İkinci aşamada, partiküller, metal matrisin elektrokimyasal indirgenmesi ile bağlantılı olarak altlık üzerinde güçlü bir şekilde adsorbe edilir. Bu güçlü tersinmez kimyasal adsorpsiyon, Temkin adsorpsiyonu ile açıklanabilir.

Guglielmi'nin kompozit kaplama modelinde hidrodinamik koşullar, partiküllerin tipi ve boyutu bazı faktörler göz önüne alınmamıştır. Teflon gibi partiküller içeren banyonun karıştırılmasının nikel matris üzerine etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar bunun önemini ortaya koymaktadır [76]. Karıştırma çok zayıf veya çok yoğun ise süspansiyon sedimentasyon ya da merkezkaç kuvvetiyle heterojen hale gelebilmektedir. Süspansiyondaki etkili konsantrasyonlar düşmekte ve elde edilen kaplama daha az miktarda birlikte biriken partikül içermektedir.

Ayrıca, metal matris içindeki mikro ve nano boyutlu partiküller için birikme mekanizması farklıdır. Mikrometre boyutundaki partiküller metal kristallerin sınırlarında ve kenarlarında biriktirilirken, nano partiküller sınırların ve kenarların yanı sıra metal kristallerin içine de dahil olmaktadır. Dolayısıyla, mikro ve nano partiküllerin matris içerisine gömülme mekanizması sırasıyla "kristaller arası" ve "kristal içi" olarak karakterize edilebilir [77].

Bir başka model ortaya atan Kariapper ve Foster'ın kompozit birikme modeli mekanizmasına göre, partiküller üzerindeki metal iyon adsorpsiyonu en önemli adımdır ve pratik olarak bir kompozit kaplama elde etme olasılığını belirlemektedir [78]. Kariapper ve Foster'e göre partiküllerin birikebilmesi için partiküllerin bir yükü yüklenmesi önemlidir. Cellis ve Fransear ise kompozit kaplamaların üretiminde, kaplama banyosundaki katı partiküller üzerinde iyonların adsorpsiyonunun ve katı faz partikülleri üzerinde adsorbe olmuş biriken metalin bazı iyonlarının indirgenmesinin gerektirdiğini dile getirmişlerdir [79,80]. Bu kavram, nano partikül takviyeli akımsız kompozit kaplamaları açıklamak için kullanılmıştır. Akımsız nano kompozit

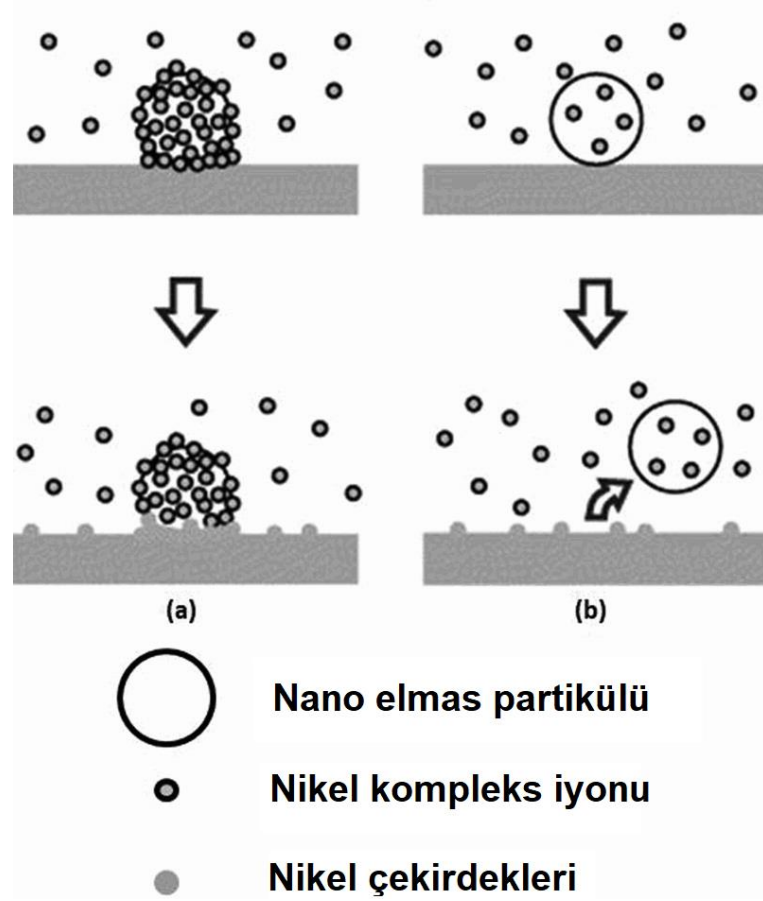
kaplamaların çeşitli aşamaları temsili olarak Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Nano partiküller kaplama banyosuna eklendiğinde, iyonik bir bulutla kaplanmaktadır. Partikül yüzeyine metal iyonu adsorbe olmuş nano partiküller, konveksiyon ve difüzyon yoluyla elektrot yüzeyine doğru taşınmaktadır. Son olarak, yüzeyine metal iyonu adsorbe olmuş nano partiküller indirgenerek büyüyen metal matrisine dahil olmaktadır. Buna ek olarak, nano partiküllerin çoğu kaplamada aglomerasyonlarını takiben kümeler halinde bulunurlar.



Şekil 4.2. Akımsız nano kompozit kaplamaların çeşitli aşamalarının şematik gösterimi [75].

Guglielmi ile Kariapper ve Foster'in mekanizmaları elektrolitik kompozit kaplamalar için türetilmiş ve akımsız kompozit kaplama proseslerine uyarlanmıştır. Özellikle akımsız kompozit kaplama proseslerinin davranışı ve ince partiküllerin mekanizması için çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Nano elmasın çok geniş spesifik yüzey alanı ile birlikte biriktirilmesi Matsubara ve diğerleri tarafından araştırılmıştır [81]. Bu araştırmanın şematik gösterimi Şekil 4.3.'te verilmiştir. Şekil 4.3a.'da nano elmas partikülleri çok sayıda nikel kompleksi tarafından adsorbe edilmektedir. Nikel kompleksi içindeki partiküllerin matris içerisine daha fazla gömülmesi nedeniyle birlikte birikme daha fazla olmaktadır. Aksine Şekil 4.3b.'deki gibi, iyon adsorpsiyonu daha az ise, partiküllerin birlikte birikme miktarı daha az olmaktadır. Bir partikülün yüzeyinde metalin bu tür adsorpsiyonu, bir parçacık ile bir metal iyonu arasındaki bir

tür etkileşimdir. Nano partikülün yüksek yüzey enerjisi, iyon adsorpsiyon mekanizmasını geliştirebilir.



Şekil 4.3. Kompozit kaplamalar için iyon adsorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi [81].

Yukarıda bahsedilen mekanizmalardan başka NiP-TiO<sub>2</sub> nano kompozit kaplama mekanizması Hosseini tarafından çalışılmıştır [82]. Ayrıca nano partiküllerin birlikte biriktirilmesinin arkasındaki yukarıda açıklanan mekanizmalarla da uyumludur. İşlem üç aşama içermektedir: (i) partiküller esas olarak harici bir konveksiyonla aktarılır, (ii) yüzeyi metal iyonu ile adsorbe olmuş partiküller, altlık yüzeyine gevşek bir şekilde adsorbe edilir ve (iii) partiküller üzerine adsorbe olmuş metal iyonlarının bir kısmının indirgenmesiyle metal matris içersine tersinmez bir şekilde dahil olmaktadır. Sonuç olarak, TiO<sub>2</sub> inert nano partikülleri metal iyonları tarafından absorbe edildiğinde, pozitif yüzey yükü alır ve muhtemelen elektrot yüzeyinde adsorbe edilmektedir. Bu metal iyonlarının indirgenmesi, partiküllerin metal matris ve altlık üzerine güçlü adsorpsiyonuyla sonuçlanmaktadır [83]. Bununla birlikte, kaplama prosesini güçlü bir

şekilde etkileyen organik yüzey aktif madde gibi ara reaktanların ve diğer adsorbe edilmiş türlerin varlığından dolayı gerçek biriktirme işlemi bu varsayımlardan çok daha karmaşıktır.

Akımsız kompozit kaplamaların uygulanmasının ana sebeplerinden biri kaplamaların kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmek içindir. Bu özellikler arasında üstünde durulan en önemli özelliklerden biri kaplamaların korozyon özellikleridir. Akımsız kompozit kaplamaların korozyon dirençleri takviye partiküllerin doğasına oldukça bağlıdır. Geliştirilmiş korozyon direnci SiC, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> gibi belirli partiküllerin ilavesiyle gözlemlenebilmektedir. SiC katkılı kompozit kaplamaların korozyona dayanıklılık özellikleri birçok çalışmaya konu olmuştur. Farzaneh yumuşak çeliğin korozyon direncini artırmak için tuzlu korozif ortamlarda kullanım için NiP-SiC nano kompozit kaplamaların özelliklerini incelemiştir [84]. Yaptıkları çalışmalarda NiP kaplama tabakasının korozyon performansının SiC nanopartikülleriyle birlikte biriktirilmesiyle iyileştirildiğini ortaya koymuşlardır. Isıl işlem ayrıca NiP-SiC kaplamaların özelliğini 400 °C'de ısıl işleme tabi tutulan kaplamalar 700 °C'de ısıl işlem görmüş örneklere kıyasla daha iyi korozyon direnci performansı göstermektedirler.

Nano TiO<sub>2</sub> ilave edilmiş NiP kaplamaların deniz suyu ortamındaki korozyon direncinin NiP kaplamalara göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [85]. Örneğin Hosseini'nin bir çalışmasında saf bakır ile NiP-TiO<sub>2</sub> akımsız kompozit kaplanmış malzemelerin korozyon direnci karşılaştırılmış ve akımsız kompozit kaplamanın bakırın korozyon direncini 15 kat daha arttırdığını savunmaktadır [82]. Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> partikülleri içeren akımsız NiP ve NiP kompozit kaplamaların korozyon direnci üzerine yapılan çalışmalar, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve CeO<sub>2</sub> içeren kaplamaların TiO<sub>2</sub>'den daha iyi özelliklere sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır [86]. Akımsız nikel matrisine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile elde edilen kompozit kaplamalarda ise kaplamaların yüzey kusurlarında sürekli bir nikel hidroksit pasif tabakasının hızlı bir biçimde oluşumu sayesinde korozyon direncini iyileştirdiğine inanılmaktadır [87]. Yuan'ın yaptığı bir çalışmada ise SiO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> nano partikülleri takviye edilmiş NiP kaplamaların güçlü bir korozyon direnci

gösterdiği görülmüştür [88]. Nano partiküllerin metal matriste yerleşmesiyle gözenek yoğunluğunun azaldığı ve bu sayede korozyon direncinin arttığı savunulmaktadır. Yine bir başka çalışmada nano boyuttaki elmas partiküllerinin NiP yapısına takviye edilmesiyle birlikte, nano partikül varlığında kararlı bir pasif tabaka oluşumu sayesinde en yüksek şarj transfer direncini gösterdi söylenmektedir [89].

Korozyon direnci için akımsız nikel kompozit kaplamalara eklenen partiküllerin etkisi çeşitli raporlarda açıklanmıştır. Bunlardan bir tanesi olan Sorkhabi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada NiP matrisine elmas nano partiküllerinin eklenmesiyle korozyon direncinin arttığını dile getirmişlerdir [89]. Sorkhabi ve arkadaşları bu durumu takviyesiz NiP kaplamaların karnabahar benzeri yapılarından dolayı kolonsol büyümüş ve düz sınırlara sahip yapıların oluşturduğu pasif tabakanın bu düz sınırlarda kırıldıktan sonra korozyonun ilerlemesini devam edeceğini savunmuşlardır. Öte yandan, birlikte biriken nanopartiküller, korozyon yollarının büyümesinde bariyer görevi görür ve kolonsal büyümeyi durdurur. Bu yollar uzun olmadığından ve alt tabakaya ulaşmadıklarından, ilerleme bir süre sonra durur veya yavaşlar. Kaplamada yüksek nanopartikül içeriği ile korozyon yolları daha az düz hale gelir ve bu da kompozit kaplamanın daha yüksek korozyon direnci göstermesine neden olur.

Kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi takviye edilen ikinci faz partiküllerinin tipine bağlıdır. Yüzey tekstürü, kaplama kalınlığı, takviye elemanı, altlık malzemeye yapışma, metal matris ve takviye elemanı arasındaki uyum gibi özellikler her kaplamanın kendine has özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Malzemenin aşınma direncinin esas olarak sertlik, mukavemet ve sürtünme katsayısından etkilendiği iyi bilinmektedir. Aşınma direnci, düşük yük altında kaplamaların sertliğiyle orantılıdır. Bu nedenle, kaplamanın yüksek sertliği ve düşük sürtünme katsayısı aşınma direncinin iyileştirilmesine yardımcı olmaktadır.

Yüzey sertliği, pratik kullanımlar için aşınma prosesini kontrol etmek için önemli bir faktördür. Akımsız nikel, triboloji tabanlı uygulamalar için sert bir kaplama olarak kabul edilmektedir. NiP ve NiB endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan kaplama türlerinden olduklarından nikel esaslı kaplamalarda fosfor ve borun etkisi iyi

bilinmektedir. Akımsız NiP kaplamalar sırasında, nikel atomları ile birlikte fosfor rastgele birikmektedir ve nikel ile fosfor atomlarının segregasyon hızındaki değişim, sonuçta oluşan kaplamanın kristalliğini belirlemektedir ve bu da kaplamanın mikrosertliğini etkilemektedir [90]. İndirgenmiş fosfor ve bor miktarı yüksek ise, yüzey merkezli kübik nikel fazının çekirdeklenmesini önleyerek kaplamanın düzensiz bir amorf yapı şeklinde birikmesine yol açmaktadır. Bilindiği üzere amorf yapının aşınma direnci kristalin yapılara göre daha düşüktür. Bunun için amorf, nano kristalin ve yarı kristalin yapılarda biriktirilmiş olan NiP ve NiB kaplamalar ısı işlem ile kristalin faza dönüştürülmektedir. Isıl işlem prosesi ile birlikte düzensiz olan yapının düzenli yüzey merkezli kübik nikel dönüşürülmesinin yanı sıra aynı zamanda tetragonal Ni<sub>3</sub>P ve Ni<sub>3</sub>B gibi çökeltilerin de oluşmasına sebebiyet vermektedir. Oluşan bu çökelti fazları da dislokasyon hareketini engelleyerek sertliği artırmaktadır. Ancak, belirli bir sıcaklıkta akımsız nikel kaplamalara yapılan ısıl işlem, sertliği arttırırken bu sıcaklığın üzerindeki ısıl işlemler sertliği düşürmektedir [91]. Çok yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem, yüzey kırılgenliğine ve artmış dislokasyon yayılmasına ve ardından NiP'nin sertliğinde azalmaya yol açan tane kabalaşmasıyla kaplamanın bozulmasına neden olmaktadır [92].

Kompozit kaplamanın sertliği hem ısıl işlem hem de takviye elemanın özellikleri ile değişmektedir. Akımsız kaplama sırasında sert partiküllerle birlikte biriktirilmesi, daha sert ve aşınma direnci yüksek kaplamaları elde etmeyi sağlamaktadır. Bu özellikler partikül boyutu, şekli ve konsantrasyonundan etkilenir. Örneğin; farklı tavlama sıcaklıklarında farklı elmas partikül boyutlarına sahip elmas takviyeli akımsız kompozit NiP kaplamaların aşınma direnci Reddy ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır [93]. Daha ince elmas partikülü takviye edilen NiP kompozit kaplamaların daha büyük elmas partikülü takviye edilen NiP kaplamalara göre aşınmaya daha dirençli olduğunu bulmuşlardır. Kaplanmış numunenin ısıl işlemi, nikelin altlığa difüzyonundan dolayı 350 °C'de ısıtıldıktan sonra yüksek aşınma direnci göstermektedir. Altlık yüzeyine kaplanmış nikelin tüm amorf kısmı, kristalin nikel ve nikel fosfitlere dönüşmektedir. Alirezaei ve arkadaşları tarafından yapılan NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalarla ilgili bir çalışmada, banyoda partikül içeriğinin 15 g/L'de olmasıyla maksimum sertlik yaklaşık 1050 Hv olarak elde edildiğini tespit etmişlerdir [94].



TiO<sub>2</sub> partiküllerinin NiP matrisi üzerindeki tribolojik etkileri Makkar ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve TiO<sub>2</sub> partikülleri takviyeli NiP kaplamaların takviyesiz NiP kaplamalara nazaran daha düşük aşınma hızı gösterdiğini bulmuşlardır [95]. SiC katkılı akımsız nikel kompozit kaplama, ısıl işlem görmüş koşullarda partikülsüz akımsız nikel kaplamaya kıyasla daha üstün mekanik özellikler göstermektedir [96]. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiküllerinin kompozit kaplamalara dahil edilmesi, sertliği ve aşınma direncini önemli ölçüde artırmaktadır [97]. Akımsız NiP-altın nanokompozit kaplamalar, partikül içermeyen kaplamalara göre daha yüksek sertlik, korozyon direnci ve homojenlik sergilemektedir [75]. Akımsız NiB kaplamaların mekanik özellikleri, belirli bir oranda TiO<sub>2</sub> nano partiküllerinin dahil edilmesiyle önemli ölçüde iyileşmekte, daha fazla oranlarda TiO<sub>2</sub> partikülü ilavesi ile nano partiküllerin aglomerasyonu ve kaplama bütünlüğünün bozulması nedeniyle mekanik özellikte bir bozulmaya yol açmaktadır [98]. Kompozit kaplamalara WC nano partiküllerinin dahil edilmesi, WC ağırlık yüzdesinin artmasıyla aşınma direncini ve mikro sertliği yükseltmektedir [99]. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve CuO nano partiküllerin NiB kaplamalara ilavesi yüzey nodüllüğünü artırmaktadır. Nano kompozit kaplamalar, matristeki seramik partiküllerin dispersiyon kuvvetlendirmesinin etkisinden dolayı nano partikül içermeyen kaplamalara kıyasla daha yüksek mikro sertliğe sahip olma eğilimindedir. Bu dört partikül arasında, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenmiş kompozit kaplama en yüksek mikro sertliğe ulaşmaktadır [100].

Sürtünme ve aşınma birbiriyle temas durumunda bulunan bir tribosistemdeki iki türün ortaya çıkardığı sonuçtur, ancak bütün olarak baktığımızda basit bir ilişki beklenmemelidir [101]. Bu nedenle, herhangi bir malzemenin sürtünme katsayısı, aşınma davranışını ve ardından mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Wang ve arkadaşları herhangi bir yağlayıcı olmadığı koşullarda, CNT takviyeli NiP kompozit kaplamaların takviyesiz NiP kaplamaya göre daha yüksek aşınma direnci ve daha düşük sürtünme katsayısı sergilediğini bulmuşlardır [102]. Eklenen partikül yüzdesi ve bunların matristeki dağılımı, bu kompozit kaplamanın sürtünme davranışını iyileştirmede anahtar faktörlerdir. Magnezyum alaşımı üzerine biriktirilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano tel takviyeli akımsız NiP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozit kaplama, geleneksel NiP kaplamaya kıyasla daha düşük bir sürtünme katsayısı ve aşınma hızı göstermektedir [103]. Optimum

$\text{Si}_3\text{N}_4$  nano tel konsantrasyonunda, kompozit kaplama minimum sürtünme katsayısı 0,25'e sahiptir ve bu da yüzeyin aşınma testi sırasında küçük bir sürtünmeye maruz kaldığını göstermektedir.

NiP kaplamada  $\text{WS}_2$  partiküllerinin kullanılması sertliği düşürmekte ve aşınma davranışını değiştirmektedir. Akımsız NiP- $\text{WS}_2$  kompozit kaplamalar akımsız NiP kaplama için şiddetli adezif aşınma yerine hem adezif hem de abrazif aşınma mekanizmalarına sahiptir. Isıl işlem görmüş numuneler için, kompozit kaplamada  $\text{WS}_2$ 'nin varlığı, hafif abrazif aşınma sağlamaktadır. Ek olarak, partikülün yağlayıcı doğası nedeniyle sürtünme katsayısı 0,6'dan 0,1'e düşmüştür [104]. Akımsız nikel grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit eklenmesi sertliği azaltmaktadır [105]. Kompozit kaplamanın tribolojisi, sistemin sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, NiP- $\text{MoS}_2$  kompozit kaplamanın ortalama sürtünme katsayısı 500 °C'de düşükken; sıcaklık 600 °C'ye çıktığında artış göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkta kompozit kaplamaların tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi, NiO ve MoO'den oluşan yağlayıcı oksit film oluşumuna bağlanmıştır [106].

Akımsız metal ve kompozit kaplamalar, altlık geometrisine bakılmaksızın tek tip kalınlıkta kaplama oluşumu nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle mühendislik bileşenlerini ve yapılarını, özellikle akımsız nikel esaslı alaşım ve kompozit kaplamalarla kaplamak için ekonomik ve endüstriyel olarak uygun bir yöntemdir. Hidrolik pistonlar, gemi pervane valfleri, pompalar, kamalar, dişliler, burçlar, otomotiv ve kamyon şanzımanları, kalıplar, motor şaftları korozyon koruması ve lehimlenebilirliğin yanı sıra yüksek aşınma direnci, sertlik, mükemmel elektrik ekipmanları gibi farklı bileşenlerle metalik kompozit kaplamalar oluşturulmaktadır. Bu fonksiyonel kaplamalar, havacılık, otomotiv, kimya ve petrol, elektrik ve elektronik, denizcilik, askeri ve madencilik gibi çok çeşitli endüstrilerdeki birçok uygulama için pratik olarak uygulanmaktadır. Akımsız nikel kompozit kaplamalar, daha yüksek mekanik özellikler, aşınma direnci ve antikorozyif özellikler elde etmek için takviyelerle iyi bir uyumluluğa sahiptir. Metal-karbon, metal-seramik, metal-polimer sistemleri gibi farklı takviye sistemleri farklı özellikler sergilemektedir. Bu nedenle akımsız kompozit/nano kompozit kaplama tercihi ile yüzey özelliklerini

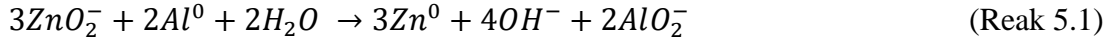
nihai ürünün ihtiyacına göre ayarlamak mümkündür. Kompozit malzemeler ayrıca elektriksel iletkenlik, kataliz, mikrodalga emilimi, elektromanyetik girişim koruması, süper kapasitans ve daha yüksek mekanik performans gibi gelişmiş özelliklere sahip birçok uygulama için takviyeli akımsız kaplamalar yapılmaktadır.

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **5.1. NiP, NiB ve NiBP Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlama İşlem Çalışmaları**

Metallerin kaplanmasında altlık (ana metal) ile kaplama arasındaki bağ mukavemetinin yüksek olması arzu edilmektedir. Kaplama ile altlık arasındaki metal-metal bağlarını zayıflatan toprak, kir, korozyon ürünleri, oksitler gibi yabancı kirleticileri kaplanacak yüzeyden çıkarmak ve mekanik olarak bozunmuş yüzey katmanlarını gidermek için yüzeylerin hazırlanmasının kapsamlı bir şekilde yapılması gerekmektedir [7,21].

Tez kapsamında yapılan tüm kaplamalar 6XXX serisi alüminyum altlıklar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Alüminyum ve alaşımlarının nikel ile akımsız olarak kaplanması öncesinde yüzeylerinin hazırlanması özel bir prosedür içerir. Alüminyum havaya maruz kaldığında yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşur ve bu oksit tabakası oluşturulan nikel kaplama ile alüminyum arasında oluşan metal-metal bağı zayıflatarak kaplamanın yüzeyde üniform olarak oluşmasını engellemektedir. Bu oksit tabakası giderilse bile alüminyum altlıkların nikel ile kaplanması sırasında oluşacak bazı negatif durumlar da söz konusudur. Bunlardan biri de alüminyumun nikel çözeltileri ile reaksiyon vermesidir. Birçok nikel banyosu asidik olduğundan dolayı alüminyum kimyasal olarak çözünme gösterir ve bu da kaplama tabakasının yapışmasında engel teşkil etmektedir. Kaplama sırasında alüminyumun yüzeyinin kaplama banyosunda çözünmesini ve giderilen oksit tabakasının yüzeyin yeniden oksitlenmesini engellemek için zinkatlama olarak adlandırılan ve metal yüzeyinde ince bir çinko tabakası oluşturulmasına dayanan bir ön işlem uygulanmaktadır [107,108]. Zinkatlama işleminin temel oluşum mekanizması alkali bir zinkat çözeltisine daldırılan alüminyumun yüzeyinde alüminyum ile çinkonun yer değiştirme hadisesine dayanmaktadır [109]:



Yukarıda gösterilen reaksiyonun hızı, zinkat çözeltisi ile alüminyum alaşımına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Zinkatlama sonrasında oluşan çinko film tabakasının kalınlığı, yapısı ve düzgünlüğü akımsız nikel kaplamanın yapışma mukavemetini ve koruyuculuğunu doğrudan etkilemektedir. Genel olarak en iyi sonuçları ince taneli, düşük kalınlığa sahip, porozitesiz ve yoğun çinko filmler vermektedirler. Bundan dolayı zinkat çözeltisinin bileşimi, prosesin uygulama sıcaklığı ve proses süresi alüminyum alaşımının türüne göre seçilmelidir.

Zinkat tabakası kaplama prosesi öncesinde alüminyumun oksitlenmesi ve kirlenmesini engellemesinin yanı sıra, alüminyum yüzeylerinde akımsız nikel kaplamalar için çekirdeklenme merkezleri olarak da görev yapmaktadır. Zinkatlama ile oluşturulan çinko film, asidik kaplama çözeltisi içerisinde çözülür ve bu sırada alüminyum yüzeyi otokatalitik olarak nikel ile kaplanarak iletken ve kolay kaplanabilir bir yüzey sağlar. Çinkonun bu çözünme olayı her zaman tam olarak gerçekleşmeyebilir ve kalıntı çinko nikel tabakanın altında çok ince bir tabaka ya da kombine bir yapı şeklinde bulunabilir. Bu çinkoca zengin tabakanın akımsız nikel kaplamalar üzerinde etkisi araştırılmış ve bu tabakanın varlığı akımsız nikel kaplama performansını olumlu şekilde etkilediği literatürde dile getirilmiştir [23].

Bu tez kapsamında kullanılan 6XXX serisi alüminyum altlıklar 50 mm x 30 mm x 2 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Hazırlanan alüminyum altlıklar 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük SiC zımparalar yardımıyla zımparalanmış ve sonrasında parlatma işlemine tabi tutularak asidik temizleme adımına hazır hale getirilmiştir. Yüzeyi mekanik olarak temizlenen alüminyum altlıkların üzerinde bulunması muhtemel oksit tabakasını gidermek ve zinkat işlemine hazır hale getirmek amacıyla 10 mL/L sülfirik asit, 12,5 mL/L hidroflorik asit ve 25 mL/L nitrik asit içeren bir çözeltide asidik temizleme işlemine maruz bırakılmıştır. Tüm alüminyum altlıklar Eser Kimya'dan tedarik edilen ticari zinkat çözeltisi ile iki adımlı zinkatlama işlemi yapılarak akımsız kaplama prosesine hazır hale getirilmiştir.

## 5.2. NiP, NiB ve NiBP Kaplamaların Üretimi

Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamalar Tablo 5.1.'de kimyasal bileşimleri verilen malzemeler kullanılarak belirtilen kaplama koşullarında gerçekleştirilmiştir. Akımsız kaplamalarda en büyük sorun kaplama banyosunun bozunmasıdır. Bu sebepten dolayı kaplama bileşenlerini belirli bir sıra ve düzen içerisinde banyoya ilave etmek gerekmektedir. Bu tez kapsamında kaplama banyoları 250 mL'lik cam beherler içerisinde hazırlanmıştır. Kaplama banyo bileşenleri önce iki farklı çözelti olarak hazırlanmış daha sonrasında bu iki çözelti birleştirilmiştir. Birinci çözeltilde nikel sülfat, sodyum asetat, laktik asit, tioüre ve SDS birlikte distile edilmiş saf su ile 150 mL'lik bir çözelti oluşturacak şekilde hazırlanmıştır (Tablo 5.1). İkinci çözeltilde ise indirgeyici ajan görevi gören sodyum hipofosfit ve dimetil aminoboran kaplama banyosu türüne göre tek başlarına veya bir arada distile edilmiş saf su ile 100 mL'lik bir çözelti oluşturulmuştur. Birinci çözelti ve ikinci çözelti ayrı ayrı ısıtılarak 90 °C'ye getirildikten sonra ikinci çözelti birinci çözeltilinin içerisine yavaş yavaş eklenerek kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyolarında meydana gelen buharlaşma sonucunda kaplama banyosunun konsantrasyonunun değişmesine engel olmak adına kaplama süreci boyunca 90°C'de hazır bulundurulan distile saf su ilave edilerek kaplama banyosunun 250 mL'lik sabit bir hacimde kalması sağlanmıştır. Tüm kaplamalar sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcı sayesinde 90 °C'ye getirilerek  $\pm 2$  °C hassasiyette kaplama süresi boyunca sabit tutulmuştur.

Tablo 5.1. Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamalarda kullanılan kimyasalların bileşimi ve kaplama koşulları.

Banyo Kimyasalları ve Kaplama Koşulları	NiP	NiB	NiBP
Nikel Sülfat (g/L)	33	33	33
Sodyum Asetat (g/L)	16	16	16
Laktik asit (mL/L)	28	28	28
Tioüre (mg/L)	1	1	1
Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (mg/L)	0,1	0,1	0,1
Dimetilaminoboran(DMAB) (g/L)	-	2	2
Sodyumhipofosfit (g/L)	20	-	20
pH	5-6	5-6	5-6
Süre (dk)	60	60	60
Sıcaklık (°C)	85	85	85

### 5.3. NiP, NiB ve NiBP Kaplamaların Oluşum Mekanizmalarının İncelenmesi

Akımsız Ni-B-P kaplamaların elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını anlayabilmek adına farklı banyolar kullanılarak çevrimsel voltametri (CV) çalışmaları yapılmıştır. İndirgeyicisiz (Banyo 1), yalnız sodyum hipofosfit içeren (Banyo 2), yalnız DMAB içeren (Banyo 3) ve sodyum hipofosfit ve DMAB'ı bir arada içeren (Banyo 4) dört farklı banyoda CV çalışmaları yapılmıştır. Banyoda bulunan diğer bileşenler sabit tutulmuştur. Banyo bileşenleri Tablo 5.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. NiP, NiB ve NiBP kaplamaların CV çalışmalarında kullanılan banyo bileşenleri.

Banyo Kimyasalları ve Kaplama Koşulları	İndirgeyici içermeyen (Banyo 1)	NiP (Banyo 2)	NiB (Banyo 3)	NiBP (Banyo 4)
Nikel Sülfat (g/L)	33	33	33	33
Sodyum Asetat (g/L)	16	16	16	16
Laktik asit (mL/L)	28	28	28	28
Tioüre (mg/L)	1	1	1	1
Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1
Dimetilaminoboran(DMAB) (g/L)		-	2	2
Sodyumhipofosfit (g/L)		20	-	20
pH	5-6	5-6	5-6	5-6
Sıcaklık	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı

Tüm CV çalışmaları oda sıcaklığında yapılmış olup, pH ise 5'te sabit tutulmuştur. Elektrokimyasal CV testleri 1000 mL'lik cam bir hücre içinde gerçekleştirilmiş olup, herhangi mekanik bir karıştırma olmaksızın üç elektrotlu Gamry Reference 3000

potentiostat/galvanostat cihazında yapılmıştır. CV çalışmaları sırasında sistemde sürekli bir argon gazı sirkülasyonu oluşturulmuştur. Çalışma elektrodu olarak kaplanmış numune ile karşıt elektrot olarak grafit çubuklar 10 cm<sup>2</sup>'lik bir yüzey alanına sabit olacak şekilde kullanılmıştır. Referans elektrot olarak da kalomel referans elektrodu (SCE) kullanılmıştır. -1200 mV ile +1200 mV'luk bir potansiyel aralığında 1 mV/sn hızında taramalar yapılmıştır. Şekil 5.1.'de CV çalışmalarında kullanılan deney düzeneği gösterilmiştir.

Ayrıca Ni-B-P kaplamaların büyüme mekanizmasını açıklayabilmek için de Banyo 4 farklı sürelerde kullanılarak akımsız kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kaplama süreleri olarak 10 sn., 1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk ve 60 dk seçilmiştir. Kaplamalar yapıldıktan sonra kaplamaların yüzeyleri FESEM ile incelenmiştir.



Şekil 5.1. Çevrimsel voltametri çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.

#### 5.4. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC Takviyeli NiBP Kompozit Kaplamaların Üretimi

Akımsız metal-alaşım kaplamaların mikroyapısal, elektrokimyasal, fiziksel ve aşınma özellikleri kompozit yapılar elde edilerek iyileştirilebilir ve geliştirilebilir. Birçok oksitler, karbürler ve nitrürler kompozit kaplama elde etmek amacıyla takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu takviye elemanları arasında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC'ün çok sert ve boyutsal kararlılıklarının yüksek olması sebebiyle tercih edilen bir takviye elemanlarıdır.



Tezdeki deneysel çalışmalar kapsamında akımsız Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC takviyeli Ni-B-P kaplamalar, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiküllerinin Ni-B-P kaplama banyolarına ilave edilmesiyle oluşturulmuştur. Kaplama banyosu bileşimi olarak akımsız NiBP kaplama banyosu kullanılmış olup, yüzey aktif malzeme olarak 0,1 g/L CTAB kullanılmıştır. Farklı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC partikül konsantrasyonlarında hazırlanmış Ni-B-P kaplama banyolarının bileşimleri ve çalışma koşulları Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyeli kompozit kaplamalar için Tablo 5.3.'te ve SiC takviyeli kompozit kaplamalar için Tablo 5.4.'te verilmiştir.

Tablo 5.3. Akımsız banyolarda üretilmiş NiBP ve NiBP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kaplama numunelerine ait kodlar, banyo bileşimleri, banyoların çalışma koşulları.

Banyo Kimyasalları ve Kaplama Koşulları	SiN0	SiN2,5	SiN5	SiN10	SiN20
Nikel Sülfat (g/L)	33	33	33	33	33
Sodyum Asetat (g/L)	16	16	16	16	16
Laktik asit (mL/L)	28	28	28	28	28
Tioüre (mg/L)	1	1	1	1	1
Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dimetilamino boran(DMAB) (g/L)	2	2	2	2	2
Sodyum hipofosfit (g/L)	20	20	20	20	20
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (g/L)	0	2,5	5	10	20
pH	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6
Süre (dk)	60	60	60	60	60
Sıcaklık (°C)	85	85	85	85	85

Tablo 5.4. Akımsız banyolarda üretilmiş NiBP ve NiBP-SiC kaplama numunelerine ait kodlar, banyo bileşimleri, banyoların çalışma koşulları.

Banyo Kimyasalları ve Kaplama Koşulları	SiC0	SiC2,5	SiC5	SiC10	SiC20
Nikel Sülfat (g/L)	33	33	33	33	33
Sodyum Asetat (g/L)	16	16	16	16	16
Laktik asit (mL/L)	28	28	28	28	28
Tioüre (mg/L)	1	1	1	1	1
Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dimetilamino boran(DMAB) (g/L)	2	2	2	2	2
Sodyum hipofosfit (g/L)	20	20	20	20	20
SiC (g/L)	0	2,5	5	10	20
Süre (dk)	60	60	60	60	60
pH	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6
Sıcaklık (°C)	85	85	85	85	85

Çalışmalarda Ni-B-P kaplama banyolarına farklı konsantrasyonlarda ilave edilen  $Si_3N_4$  ve SiC partikülleri ile birlikte kompozit kaplamalar oluşturulmuştur. Kaplama banyosunda 2,5 g/L  $Si_3N_4$  ve SiC konsantrasyonu en düşük takviye elemanı konsantrasyonu olarak seçilmişken; en yüksek 20 g/L  $Si_3N_4$  ve SiC konsantrasyonu seçilmiştir. Akımsız kompozit kaplamaların en büyük dezavantajı, kaplama banyosuna ince partiküller dahil edildiğinde kaplama banyosunun yüzey alan yükünü artırmasıdır. Artan ince partikül konsantrasyonu ile birlikte artan bu yüzey alanı yükü banyonun bozunmasına sebep olmaktadır [23,73]. Bundan dolayı belli bir partikül konsantrasyonunun üstünde çalışmak mümkün olmamaktadır. Bu tez kapsamında seçilmiş olan en yüksek  $Si_3N_4$  ve SiC konsantrasyonu olan 20 g/L, kaplama yapılan banyonun kaldırabileceği en yüksek ince partikül konsantrasyonu olduğu, bu konsantrasyondan daha yüksek koşullarda çalışıldığında banyonun bozunduğu ve kaplamanın gerçekleşmediği görülmüştür.

### 5.5. Isıl İşlem Prosesi

Akımsız nikel kaplamalarda ısıl işlem kaplamanın yapısı ve özelliklerinde önemli değişikliklere sebep olduğu bilinmektedir. Özellikle akımsız nikel kaplamaların sertlikleri ve aşınma dirençleri ısıl işlem ile birlikte artmaktadır. Özellikle NiP ve NiB kaplamalarda en yüksek sertlik ve mekanik özellikler 350-450 °C sıcaklıklar arasında

oluşturduğuna dair bulgular literatürde dile getirilmiştir [110–114]. Bu sebepten dolayı tüm kaplamalarda ısıl işlem sıcaklığı olarak 400 °C seçilmiştir.

Isıl işlem prosesi tüp fırın içerisinde 5 °C/dk'lık bir ısıtmada gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sırasında kaplamaların yüzeyinde oksit tabakaların oluşmasını engellemek ve kaplama sırasında oluşmuş olabilecek oksit tabakalarını da gidermek adına 400 °C'de 2 saat boyunca Ar-%5 H<sub>2</sub> atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuştur.

## 5.6. Kaplamaların Yapısal ve Morfolojik Analizleri

### 5.6.1. Dilatometri Çalışmaları

Alüminyum ve NiBP kaplanmış alüminyum numunelerin termal genleşme çalışmaları Şekil 5.2.'de görülen “Anter Corporation Unitherm Model 1161 Dilatometer System” cihazda yapılmıştır. Dilatometre çalışmalarında kullanılmak üzere 6 mm çapında ve 30 mm uzunluğunda numuneler hazırlanmıştır. NiBP kaplanmış alüminyum numuneler Tablo 5.1.'de verilen NiBP kaplama banyosu şartlarında kaplanmıştır. Çalışmalar ısıtma ve soğutma çevrimi olarak argon atmosferinde uygulanmıştır. Dilatometri çalışmaları oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 1 °C/dk bir ısıtma rejiminde ve sıcaklık 400 °C'ye ulaştığında 2 saat boyunca bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise 400 °C'den 100 °C'ye kadar 1°C/dk'lık bir rejimde numuneler soğutulmuş ve testler sonlandırılmış ve numunelerin % genleşme, % uzama ve ortalama termal genleşme katsayısı (CTE) grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Anter Corporation Unitherm Model 1161 Dilatometer System” dilatometre cihazı.

### 5.6.2. X-Ray difraksiyonu (XRD) analiz çalışmaları

XRD genel tanım ile malzemelerin faz yapılarını ortaya çıkaran kristallografik özellikleri hakkında bilgi veren analiz tekniklerinden biridir. XRD yönteminde çok kısa bir dalga boyuna sahip olan X-ışını demeti, malzeme üzerine yollar ve X-ışını, kristal oryantasyonuna ve kristal yapısına bağlı olarak difraksiyona uğrar ve malzemeye özel bir difraksiyon paterni orta çıkar. Ortaya çıkan bu patern, X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir paternle karşılaştırılarak numunenin fazları saptanmış olur.

Ayrıca elde edilen paternler kullanılarak malzemeyi oluşturan tanelerin ortalama tane boyutları (D) da Scherrer denklemi ile hesaplanabilmektedir:

$$D = \frac{0,9\lambda}{w \cos \theta} \quad (5.1)$$

Yukarıdaki denklemde; D ortalama tane boyutu,  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyu; w ölçümü yapılan pikin maksimum yarısındaki radyan cinsinden genişliği ve  $\theta$  ise Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Bu tez kapsamında elde edilen kaplamaların faz analizi ve ısıl işlemin kaplama tabakasında meydana getirdiği faz değişimleri Rigaku marka D/MAX 2000 model XRD cihazıyla analiz edilmiştir. X-ışını taraması 20° ila 70° arasında 1°/dk'lık tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 5.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) çalışmaları

Elde edilen kaplamaların (NiP, NiB, NiBP, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC takviyeli NiBP) yüzey topografisi FEI marka Quanta FEG 450 model alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ve Jeol Marka JSM-6060 LV model taramalı elektron mikroskobu yardımıyla görüntülenmiştir. SEM analizleriyle kaplamaların yüzey topografisinin yanı sıra, akımsız kaplamaların kalınlıkları, kompozit kaplamalardaki partikül dağılımı ve aşınma testleri sonucu meydana gelen tribolojik oluşumlar da

incelenmiştir. Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) ile donatılmış olan SEM sayesinde aşınma testleri sonucunda oluşan yapıların kimyasal kompozisyonu da belirlenmiştir.

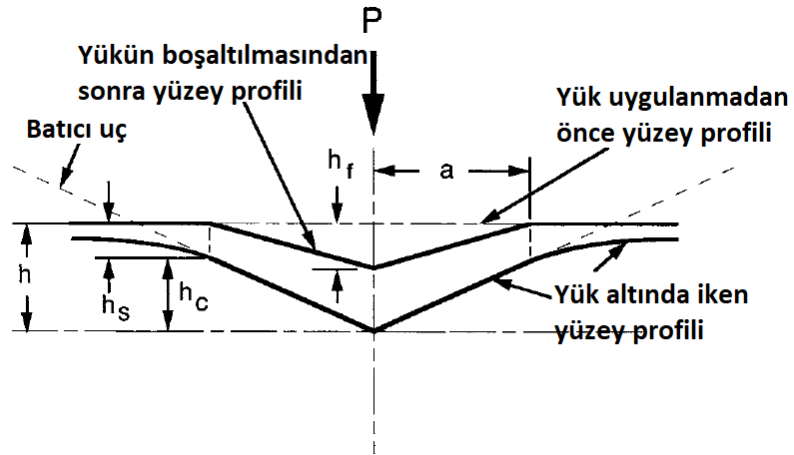
#### 5.6.4. Nano indentasyon testleri

Mikron altı ölçekte malzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılması son yıllarda önemle üstünde durulan hususlardan bir tanesi haline gelmiştir. Bu sebepten dolayı Oliver ve Parr yük-deplasman değerlerini baz alarak yeni bir teknik öne sürmüşlerdir [115]. Bu teknik ile uygulanan yük ve yükün uygulanması sonucunda belirli bir geometriye sahip batıcı ucun ulaştığı derinliğin ölçülmesiyle yüzeylerin sadece sertliklerinin (H) değil aynı zamanda elastik modül (E) değerlerinin de hesaplanmasını sağlamışlardır.

Şekil 5.3.'te indentasyon öncesi ve sonrası ortaya çıkan yapının kesit görüntüsü ve analizde kullanılan parametrelerin tanımları gösterilmektedir. Yükün yüklemesinde meydana gelen deplasman  $h$  olarak ifade edilirse;

$$h = h_c + h_s \quad (5.2)$$

Burada  $h_c$  temas derinliği olarak da adlandırılan temasın gerçekleştiği dikey mesafedir ve  $h_s$  ise temas çevresindeki yüzeyin yer değiştirmesidir. Yükün pik yaptığı noktada, yük  $P_{max}$  ve yer değiştirme  $h_{max}$ 'tır. Yükün boşaltılmasının akabinde, elastik yer değiştirme oluşur ve batıcı uç tamamen kalktığında kalıntı sertliğin son derinliği ise  $h_f$ 'dir.

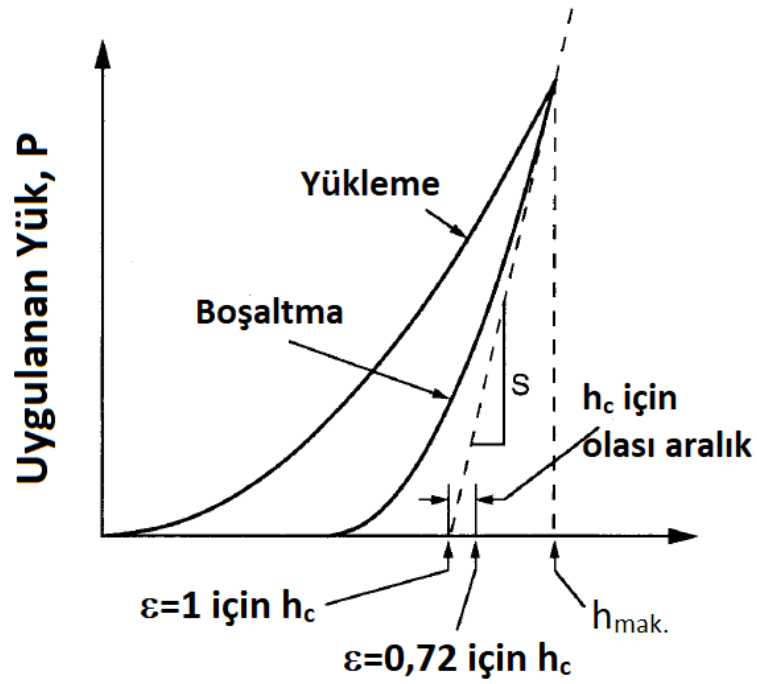


Şekil 5.3. İndentasyon sırasında ortaya çıkan ve analizler için kullanılan değerlerin şematik görünümü [115].

Şekil 5.4.'te sertlik ve elastik modülü belirlemek için kullanılan deneysel parametrelerin şematik olarak gösterimi verilmiştir. Üç önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar maksimum yük ( $P_{max}$ ), maksimum yükte meydana gelen derinlik ( $h_{max}$ ) ve yük boşaltılmasının başlangıcındaki temas rijitliğidir ( $S_{max}$ ). Temas rijitliğinin sadece maksimum yükte ölçüldüğü ve boşaltma işleminin herhangi bir kısmı sırasında doğrusal olan boşaltma verisine herhangi bir kısıtlama getirilmediğine dikkat edilmelidir.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (5.3)$$

Burada  $E_r$  indirgenmiş Young modülünü,  $A$  temas alanını ve  $S$  ölçülmüş rijitliği göstermektedir. Bu ilişki baticı ucun geometrisine bağlı olmaksızın herhangi bir baticı uç için geçerlidir. Dolayısıyla ilk boşaltma eğiminin ölçümü, maksimum yükteki temas alanı bağımsız olarak ölçülebiliyorsa indirgenmiş Young's modülünü belirlemek için kullanılabilir.



### Deplasman, h

Şekil 5.4. Analizde kullanılan değerlerin yanı sıra temas derinliğinin grafiksel bir yorumunu gösteren yük ve batıcı uç deplasmanının şematik bir temsili.[115].

Maksimum yükteki temas alanı batıcı ucun geometrisi ve temas derinliğiyle belirlenebilir. Batıcı ucun geometrisinin, batıcı uç kesit alanını ucundan olan mesafeyle ilişkilendiren bir alan fonksiyonu  $F(h)$  ile tarif edilmektedir. Batıcı ucun kendisi önemli ölçüde deforme olmadığı göz önüne alındığında, maksimum yükte öngörülen temas alanı:

$$A = F(h_c) \quad (5.4)$$

Deneysel verilerden temas derinliğini belirlemek için,

$$h_c = h_{\text{mak.}} - h_s \quad (5.5)$$

$h_{\text{mak.}}$  deneysel olarak ölçülebilir olduğundan, temas çevresindeki yüzeyin yer değiştirmesinin,  $h_s$ , hesaplanması gerekmektedir. Temas çevresindeki yüzeyin sapması batıcı ucun geometrisine bağlıdır. Konik bir batıcı uç için,

$$h_s = \frac{(\pi-2)}{\pi} (h - h_f) \quad (5.6)$$

$$(h - h_f) = 2 \frac{P}{S} \quad (5.7)$$

Burada S rijitliktir. Denklem (5.7)'yi Denklem (5.6) içerisine yerleştirdiğimizde ve ilgilenilen maksimum yükte temas alanı;

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\text{mak}}}{S} \quad (5.8)$$

Konik batıcı uç için geometrik sabit,  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi} (\pi - 2) \quad (5.9)$$

Ya da formülasyonda kullanılan  $\varepsilon=0,72$  olarak sabit alınabilir. Ancak farklı geometrideki yapılar için bu değer değişmektedir. Örneğin; flat punch için  $\varepsilon=1$  ve dönel paraboloid için ise  $\varepsilon = 0,75$ 'tir. Denklem (5.7)'nin grafiksel yorumu Şekil 5.4.'te verilmiştir. Flat punch için  $\varepsilon=1$  olan değer  $h_s=P_{\text{mak}}/S$  ve temas derinliği,  $h_c$ , ilk boşaltma eğiminin yer değiştirme eksenini ile kesişmesinden hesaplanır. Konik ve paraboloid batıcı uç için, temas derinlikleri flat punch uçlara daha büyük olmasına rağmen, doğru ölçümler elde edilebilmesi için bu batıcı uç geometrileri kullanan analizlerde bu hesaba katılmalıdır. Burada dikkate alınan batıcı uçlar için  $h_c$  aralığı Şekil 5.4.'te gösterilmektedir. Elastik modüle ek olarak, sertlik de, H, elde edilen veriler ışığında elde edilebilmektedir.

$$H = \frac{P_{\text{mak}}}{A} \quad (5.10)$$

Denklem (5.10)'da A maksimum yükte öngörülen temas alanı ve Denklem (5.4)'te açıklanmıştır.

Akımsız NiBP kaplamalar ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve SiC ile takviye edilmiş kompozit NiBP kaplamaların sertlikleri ve hesaplanmış elastik modül değerleri "Anton Paar Marka



NHT<sup>3</sup> model” nano indentasyon cihazıyla gerçekleştirilmiştir. İndentasyon deney sonuçları altlıktan ve yüzey topografisinden etkilenmemesi adına tün indentasyon deneyler kaplamaların kesitlerinden alınmıştır. İndentasyon yükü olarak 50 mN ve lineer yükleme/boşaltma hızı olarak da 100 mN/dk seçilmiştir. Batıcı uç olarak Berkovitch uç kullanılmış ve yükleme ile boşaltma evreleri arasında 10 saniye stabilizasyon zamanı uygulanmıştır.

#### **5.6.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)**

Kaplamaların tüm özellikleri kimyasal bileşimlerinden güçlü bir şekilde etkilendiklerinden dolayı kimyasal içeriğinin bilinmesi önemlidir. Kaplamaların kimyasal bileşimlerini belirlemek için, numuneler altın suyunda (1/3 nitrik asit - 2/3 hidroklorik asit) çözündürülmüş ve çözelti ICP ile analiz edilmiştir. NiP, NiB ve NiBP kaplamaları karşılaştırmak ve iki farklı indirgeyicinin birlikte eklenmesinin (sodyum hipofosfit ve DMAB) kaplama kompozisyonunda meydana getirdiği değişiklikleri gözlemek adına bu çalışmalar yapılmıştır.

#### **5.6.6. Triboloji çalışmaları**

Kaplamaların aşınma ve sürtünme karakterlerini belirlemek amacıyla CSM Tribometer cihazında aşınma testleri yapılmıştır. Aşınma testleri tüm kaplamalara işlem uygulandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Tüm aşınma testleri %40-50 relatif nem içeren kuru aşınma koşullarında ve oda sıcaklığında ileri-geri hareketli (reciprocating) bilya üzeri disk koşullarında gerçekleştirilmiştir. Karşıt ve aşındırıcı bilya olarak 6 mm çapına sahip alümina bilyalar kullanılmıştır. Aşınma genliği olarak da 20 mm seçilmiştir.

NiP, NiB ve NiBP kaplamaların aşınma testleri, farklı kayma hızları (100, 200 ve 400 mm/sn), farklı yük (1, 2 ve 3 N) ve 500 m aşınma mesafesi şartlarında gerçekleştirilerek, aşınma davranışları birbirleriyle karşılaştırılmıştır

Akımsız NiBP kaplamalara farklı konsantrasyonlarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve SiC takviyesi kullanılarak elde edilmiş akımsız kompozit kaplamaların aşınma testleri ise 5N yükte, 250 mm/sn. kayma hızında ve 500 m aşınma mesafelerinde gerçekleştirilmiştir.

#### **5.6.7. Üç boyutlu yüzey profilometre çalışmaları**

Kaplama sonrası yüzey kaplamaların yüzey topografyalarını incelemek adına “KLA Tencor marka 3D Yüzey Profilometre” cihazı kullanılarak incelenmiştir.

#### **5.6.8. Korozyon çalışmaları**

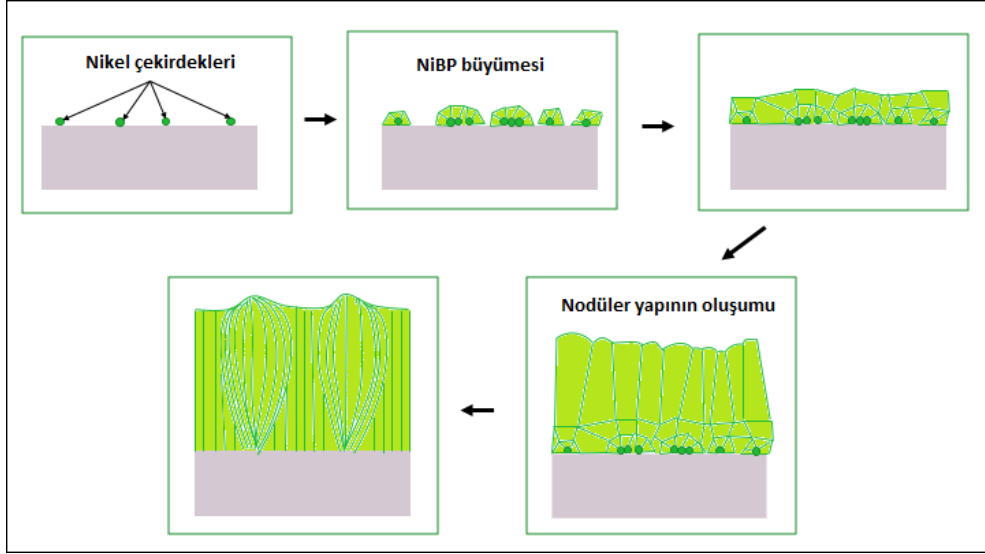
$\text{Si}_3\text{N}_4$  ve SiC takviye edilmiş NiBP kaplamaların tuzlu su içerisinde korozyon davranışları oda sıcaklığında ve açık atmosferde ağ. %3,5 NaCl çözeltisi içinde Gamry Reference 3000 potentiostat/galvanostat cihazı kullanılarak Gamry MultiPort korozyon hücresinde üç elektrot tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Korozyon testleri ısıtma işlem görmemiş numunelere uygulanmıştır. Çalışma elektrodu olarak kaplanmış numuneler, karşıt elektrot olarak grafit çubuk ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Numunelerin korozyon davranışları Tafel polarizasyon potansiyodinamik testleri ile incelenmiştir. Tafel polarizasyon potansiyodinamik ölçümleri açık gerilim potansiyeli -250 mV ile 250 mV aralığında 1 mV/sn hızda yapılmıştır.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. NiBP Kaplamaların Oluşum Mekanizması

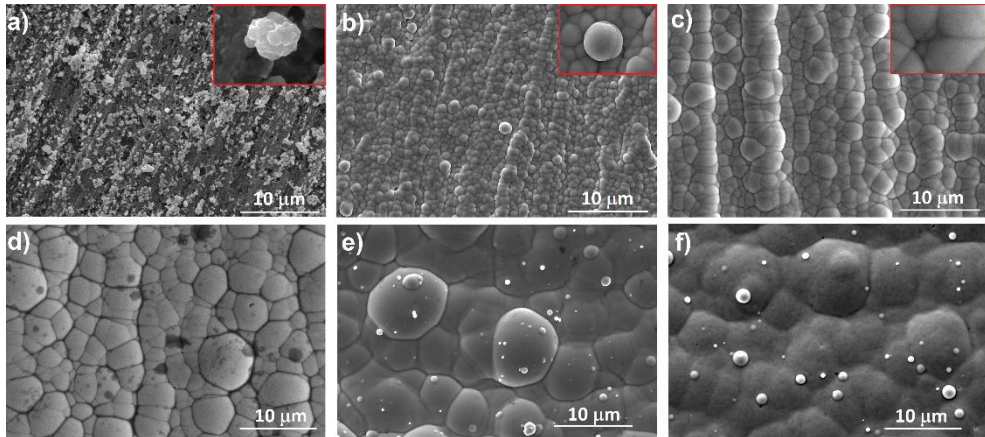
Şekil 6.1.'de NiBP kaplamaların muhtemel oluşum mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir. Akımsız nikel kaplamalar otokatalitik özellikte kaplamalardır. Başka bir deyişle kaplamanın başlamasıyla birlikte ilk olarak nikel taneleri çekirdeklenir ve bu nikel çekirdekleri katalizör görevi görerek kaplama prosesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan elektronların taşınması görevini üstlenerek nikelin ve indirgeyicilerin yapısında bulunan P ve B gibi elementlerin de indirgenmesini sağlamaktadır. Nikel çekirdeklerinin oluşumundan sonra NiBP bu çekirdeklerin üzerinde büyüyerek öbeksi bir yapı oluştururlar. Daha sonra bu öbekler birleşerek altlık ve kaplama banyosu arasındaki arayüze doğru büyüyerek nodüller oluştururlar. Kaplama tamamlandığında ise nodüler şekilde büyümüş NiBP kaplamalar elde edilir.

Şekil 6.2.'de akımsız NiBP kaplamaların oluşum ve büyüme aşamalarını gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.2a.'da 10 saniye kaplama süresi uygulanmış akımsız NiBP kaplamaya ait düşük ve gömülü bir şekilde yüksek büyütmelede SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldü üzere nikel çekirdeklerin üzerinde öbekenmiş NiBP yapıları görülmektedir.



Şekil 6.1. NiBP kaplamaların oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

Şekil 6.2a.'da görüldüğü üzere 10 sn lik sürede yüksek konsantrasyonda çözeltide bulunan nikel iyonlarının indirgendiği tanecikli yapılar görülmekte iken, artan sürelerde nikel çekirdeklerin üzerinde öbeklenmiş NiBP yapılarının oluştuğu değişen granül ve tane sınırı yapısı görülmektedir. Bu da Şekil 6.1.'deki şematik olarak gösterilen oluşum mekanizmasına benzer davranışın gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.2. Alüminyum altlık üzerine farklı sürelerde biriktirilmiş akımsız Ni-B-P kaplamalarının büyümesine gösteren SEM görüntüleri (a) 10 s, (b) 1 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 30 dk ve f) 60 dk.

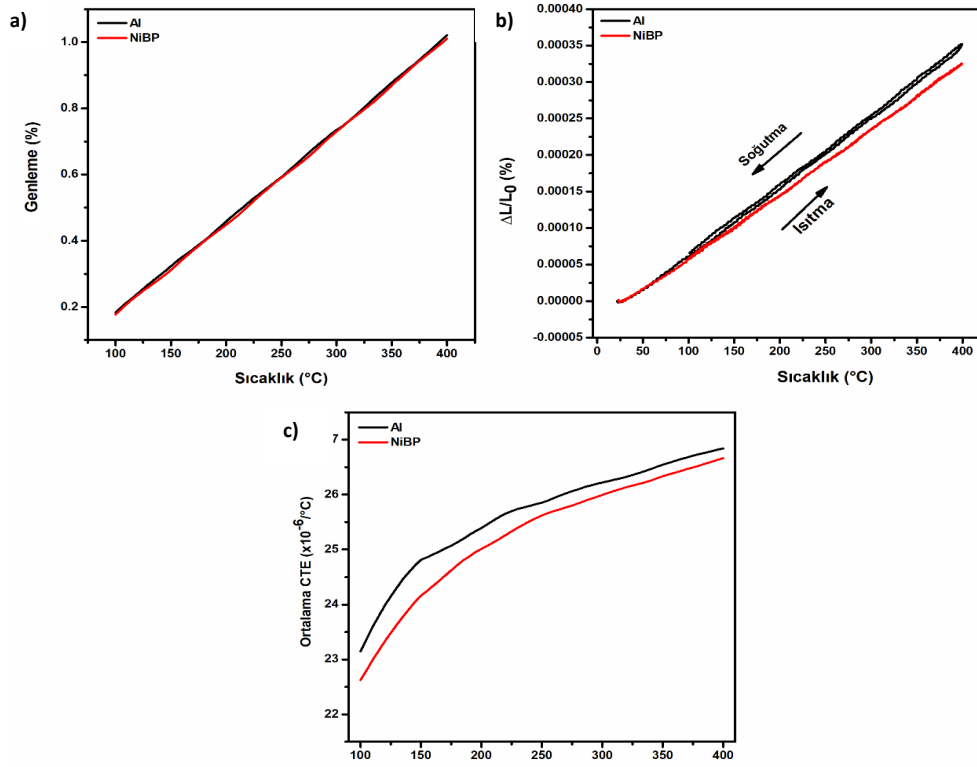
Kaplama süresinin artmasıyla birlikte öbekler birleşerek nodüller oluşmuş ve oluşan bu nodüllerin boyutu kaplama süresinin artmasıyla birlikte artmıştır. Akımsız nikel kaplamaların çekirdeklenmesi ve büyümesi tamamen zamana bağlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Özellikle çekirdeklenme yapışma mukavemeti yüksek akımsız nikel kaplamalar için önemli bir kısımdır. Kaplama zamanının artmasıyla birlikte nodüllerin

oluşumu ve büyümesi tamamen altlık üzerinde çekirdeklenen nikelin katalitik etkisi ile reaksiyonun hızını da arttırmakta ve nikelin yanı sıra B ve P'un da birikmesine sebep olmaktadır. Ayrıca kaplama öncesi zinkatlama işlemi de çekirdeklenme hızını arttırmaktadır ve oluşan nodüllerin boyutunun daha küçük kalmasını sağlamaktadır[116].

Şekil 6.3.'te sıcaklığa bağlı olarak akımsız NiBP ile kaplanmış ve kaplanmamış 6XXX serisi alümiyum alaşımlarının % genleme, % uzama ve ortalama termal genleşme katsayıları gösterilmektedir. Özellikle % genleme ve % uzama eğrilerine baktığımızda, NiBP kaplama tabakası ile alümiyumun altlığın bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Buradan ısıl işlem prosesinde kristalleşme hadisesi gerçekleşirken NiBP kaplamalarda olağanüstü bir değişim gözükmemekte ve kaplama-altlık bir uyum içerisinde dir. Bu da altlık ile kaplamanın iyi bir yapışma gösterdiğinin bir kanıtıdır [117].

Ayrıca ortalama CTE eğrilerine baktığımızda, her iki numunede de sıcaklığın artmasıyla birlikte CTE değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak NiBP kaplanmış alümiyum numunenin kaplanmamış alümiyum numuneye göre daha düşük CTE değeri göstermektedir. Bunun sebebi de NiBP kaplama tabakasının düşük bir miktar olsa da genleşme sırasında numuneye basma gerilimi uygulamasından dolayı olduğu söylenebilir [118,119].

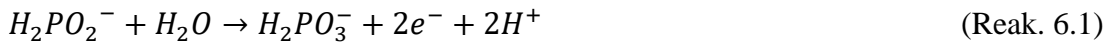
Brenner ve Riddell'in 1946'da akımsız NiP kaplamaları keşfinden bu yana kaplamaların oluşum reaksiyonları ve mekanizması üzerine birçok teori ortaya atılmıştır. Kaplama sırasında birçok indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının aynı anda gerçekleşmesinden dolayı tam olarak mekanizması anlaşılabilmiştir. Bu sebeple reaksiyon mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek ve aynı zamanda NiBP kaplamaların oluşumunu inceleyebilmek adına çevrimsel voltametri çalışmalarından yararlanılmıştır. Üç elektrotlu hücre kullanılarak yapılan çalışmalarda, kaplanmış parçanın kendisi çalışma elektrotu (katot) ve karşıt elektrot (anot) olarak grafit; referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot seçilmiştir. Çalışmalarda kullanılan banyolar Bölüm 5.3.'te ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Kaplamanın davranışını incelemek adına dört farklı banyo seçilmiştir.



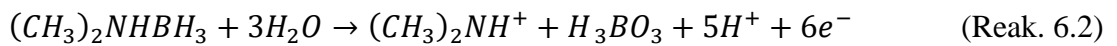
Şekil 6.3. 6XXX serisi alüminyum ve NiBP kaplanmış alüminyum numunelere ait a) % genleme, b) % uzama ve c) ortalama termal genleşme katsayısı (CTE) grafikler.

Hipofosfit ve DMAB'ın ayrı ayrı yada hipofosfit-DMAB'ın birlikte indirgeyici ajan olarak kullanıldığı ve asidik bir ortamda akımsız kaplama sırasında oluşabilecek reaksiyonlar şu şekilde olabilir:

Anodik reaksiyon: Hipofosfit oksitlenerek ortofosfite dönüşebilir:



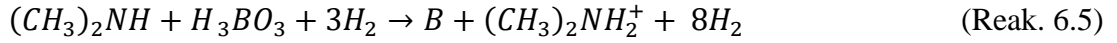
NiB ve NiBP banyolarında, DMAB'ın oksidasyonu aşağıdaki reaksiyon ile elektron üretebilirler:



Nikelin indirgenmesi:

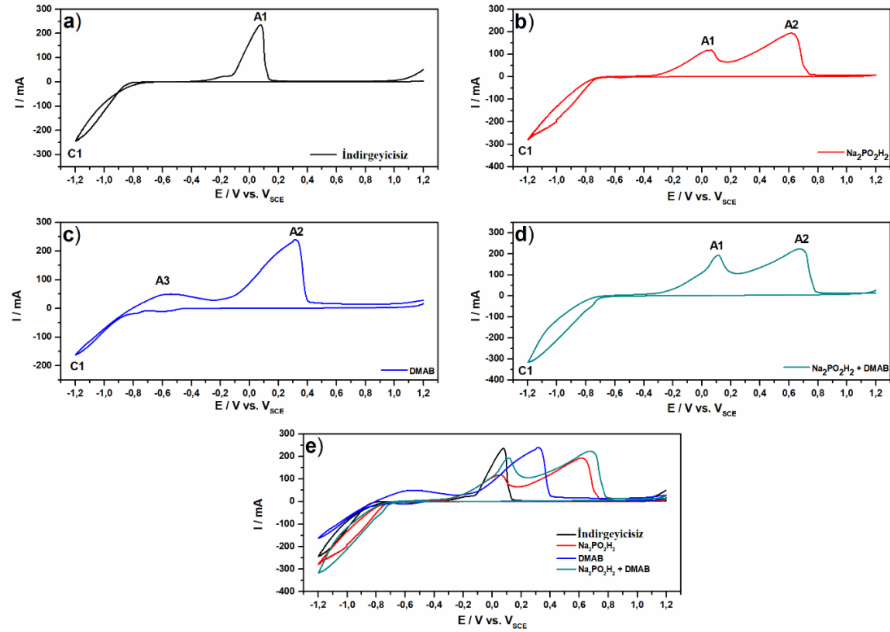


P ve B'un birikmesi:



Şekil 6.4.'te indirgeyicilerin reaksiyon mekanizmaları üzerindeki etkisini incelemek adına referans elektrota karşı 1,2 V ve -1,2 V tarama aralığında çevrimsel voltametri çalışması eğrileri gösterilmektedir. Şekil 6.4a.'da herhangi bir indirgeyici eklenmeksizin hazırlanan banyonun CV eğrisinde de açıkça gözüktüğü üzere bir anodik (A1) ve bir katodik (C1) olmak üzere iki pik gözükmektedir. Katodik pik yaklaşık olarak -1000 mV'ta gözükürken, Reaksiyon 3'te gösterilen nikel iyonlarının indirgenmesini ( $N^{2+}$  dan  $Ni^0$  a) göstermektedir. 82 mV civarlarındaki anodik pik ise nikelin oksidasyonu ( $Ni^0$  dan  $Ni^{2+}$  ya) ilgilidir. Başka bir deyişle A1 piki bir önceki reaksiyonla grafit anot üzerinde redüksiyon sonucu oluşan nikelin çözünmesini göstermektedir. Nikel çözeltisine sodyum hipofosfit ( $H_2PO_2^{-}$  iyonunun) eklenmesiyle, 570 mV'ta yeni bir anodik pik ortaya çıkmaktadır ve bu ikinci anodik pik ise genellikle  $NiOOH$ ,  $Ni_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$  ve stokiyometrik olmayan nikel oksit oluşumlara işaret etmektedir. Ancak bu bileşenlerin oluşabilmesi için çözeltinin alkali olması gerekmektedir. Çalışma banyolarımızın pH'ı yaklaşık olarak 5 olduğundan dolayı bu banyolarda bu bileşenlerin oluşması mümkün değildir. Alaşım elementleri olan bor ve fosfor tek başlarına kaplamada birikemeyeceğinden bu pik alaşımın çözünmesi olarak yorumlanmaktadır [120]. DMAB içeren çözeltinin CV eğrisinde indirgeyicisiz banyonunkinden ufak bir fark olduğu görülmektedir. Nikel çözeltisine DMAB'ın eklenmesiyle birlikte anodik kısımda yaklaşık olarak -640 mV civarında DMAB'ın oksidasyonu ve elektrot yüzeyine hidrojen atomlarının adsorpsiyonuyla ilişkili yeni bir anodik pik (A3) gözlemlenmektedir [121]. Ayrıca 350 mV'da oluşmuş geniş pik (A2) ise nikel ve borun çözülmesine ait pikler gözükmektedir. Sodyum hipofosfit ve DMAB'ın birlikte kullanıldığı NiBP banyosuna ait CV eğrisi NiP banyosuna benzer şekilde iki anodik ve bir katodik pik görülmektedir.

Tüm CV eğrileri arasındaki ilişkiyi anlayabilmek adına, Şekil 6.4e.'de üst üste çizilmiş halleri verilmiştir. Katodik pik (C1) indirgeyici ajanların kullanılmasıyla etkilenmiştir. İndirgeyicisiz banyoda nikelin indirgenmesi -0,6534 mVta başlamıştır. Ancak başlangıç nikel indirgenme potansiyeli sodyum hipofosfitli banyoda -0,48 mV ve DMAB'lı banyoda -0,45 mV'tur. Sodyum hipofosfitli (NiP banyosu) ve DMAB'lı (NiB banyosu) banyolarda nikelin indirgenmesinin yanı sıra eş zamanlı olarak P ve B da indirgenmektedir (Reak. 6.2 ve Reak. 6.5). NiBP banyosunun başlangıç nikel indirgenme reaksiyonu indirgeyicisiz banyo ile karşılaştırıldığında daha pozitif değerlere doğru kaymıştır. Ancak; NiP ve NiB banyoları ile karşılaştırıldığında daha negatif değerlere doğru kaydığı açık bir şekilde görülmektedir. Bunun sebebi de indirgeyici ajan iyonlarının bir arada bulunması P ve B birikimi üzerine inhibitör etkisi gösterdiği, bu da P ve B miktarlarında azalmaya yol açtığı düşünülmektedir [122]. Tablo 6.1.'deki ICP sonuçları da bu hipotezi doğrular niteliktedir.



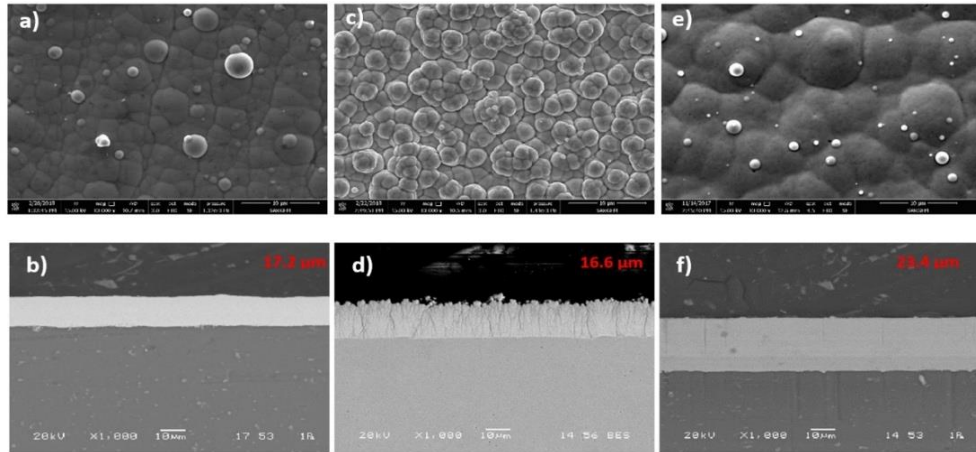
Şekil 6.4. Farklı banyolara ait kalomel elektroda karşı +1200 mV aralığında 1 mV/s hızında taranmış çevrimsel voltametre eğrileri a) İndirgeyici içermeyen (Banyo 1), b) sodyum hipofosfit içeren (Banyo 2), c) DMAB içeren (Banyo 3), d) sodyumhipofosfit ve DMAB'ı birlikte içeren (Banyo 4) ve e) tüm banyolardan elde edilmiş CV eğrilerinin üst üste çizilmiş versiyonu.



Tablo 6.1. Kaplamaların ICP sonuçları.

Banyolar	Element (%ağ.)		
	Ni	P	B
NiP (Hipofosfitli)	93	7	-
NiB (DMAB'lı)	96,5	-	3,5
NiBP (Hipofosfit+DMAB)	96,6	3,1	0,3

Sodyum hipofosfit ve DMAB'ın ayrı ayrı (NiP ve NiB) ve birlikte kullanıldığı (NiBP) banyolardan elde edilen ICP analiz sonuçları Tablo 6.1.'de verilmiştir. NiP banyolarında ağ. %7 P, NiB banyolarında elde edilen kaplamalarda ise ağ. %3,5 B bulunmaktadır. NiBP banyolarında elde edilen kaplamalarda ise ağ. %3,1 P ve ağ. %0,3 B bulunmaktadır. Akımsız NiBP kaplamalarda alaşım elementi olan P ve B oranlarının azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 6.5. Akımsız kaplamaların yüzey ve kesitinden elde edilmiş SEM görüntüleri; (a-b) NiP, (c-d) NiB and (e-f) NiBP.

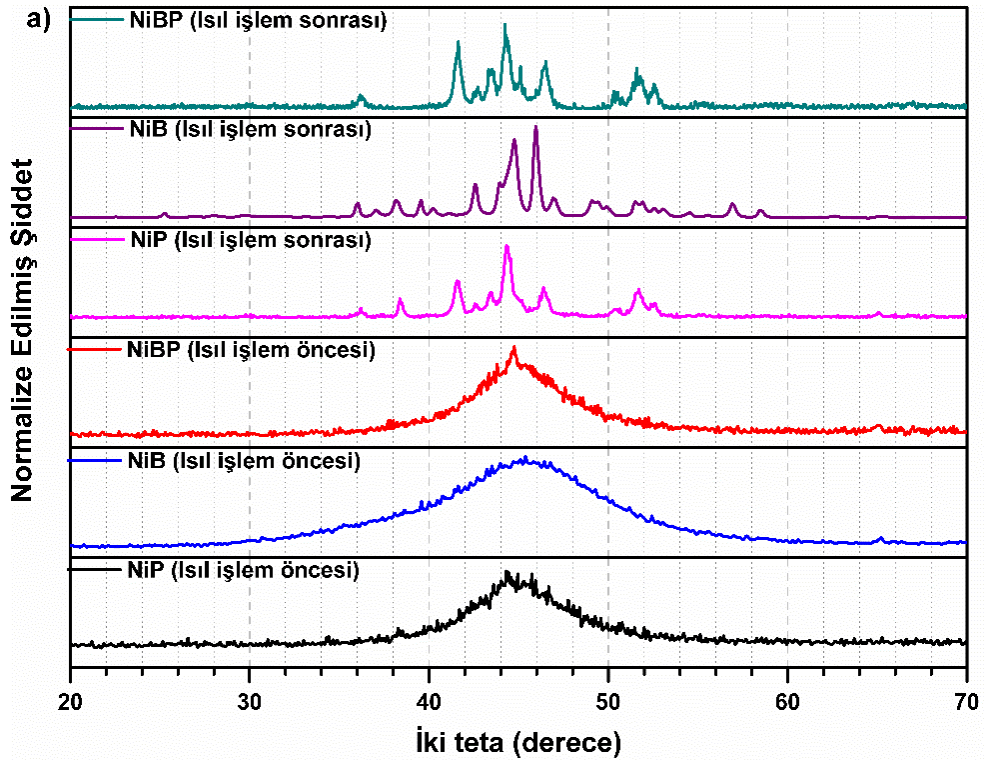
Şekil 6.5.'te NiP, NiB ve NiBP kaplamalara ait yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Yüzey görüntülerine bakıldığında bütün kaplamaların çatlaksız ve uniform bir şekilde oluştuğu gözükmektedir. NiP kaplamalar küresel nodüler yapıda, boşluksuz ve yoğun bir şekilde biriktiği görülmektedir. Kesit görüntüleri incelendiğinde NiP tipik nano kristalin yapılarda görülen özelliğe sahip olup düz bir yapıdadır. Kaplamanın altlık malzemeye çok iyi tutunduğu görülmekte, kalplanın altlık malzemeden ayrılma emaresi

gözükmemektedir. Kaplama iç yapısında gözenek, boşluk vb bir yapının olmaması, kaplamanın yekpareliğini ve homojen olduğunu göstermektedir. NiB kaplamaların yüzey morfolojileri tipik karnabahar bir yapıdadır (Şekil 6.5c). NiB kaplamanın kesit görüntüsüne bakıldığında ise yapının nikel bor kaplamanın tipik kolonsal özelliklerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. NiBP kaplama ise NiP kaplamanın yüzey morfolojisi NiB kaplamaninkinden daha dominant bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Ancak NiBP kaplayı oluşturan nodüller NiP kaplamayı oluşturan nodüllerden daha büyüktür. Kaplama tabakasına düşük miktarlarda bile olsa bor girmesiyle birlikte oluşan nodüllerin büyüme eğiliminin arttığı, bunun da oluşum kinetiğinde bir değişim meydana gelmesiyle alakalı olabileceği ileri sürülebilir [123,124]. Bir saat kaplama süresi sonunda kaplama kalınlıklarının ise NiP kaplamanın 17,2 µm, NiB kaplamanın 16,6 µm ve NiBP kaplamanın 23,4 µm olduğu görülmektedir. Kaplama bünyesinde biriken nikel miktarının artması genellikle kaplama kalınlığını arttırdığı literatürde raporlanmıştır [125].

Şekil 6.6.'da ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamalara ait XRD patternleri verilmiştir. Isıtılma işlemi öncesinde tüm kaplamalarda 44°'de tek ve geniş bir pik görülmektedir. Akımsız NiP kaplamaların yapısı üzerine 1980'den bu yana birçok çalışma yapılmış, ancak tam bir fikir birliğine kavuşulamamıştır. Park ve Lee 1988'de yaptıkları bir çalışmada şimdiye kadar yapılan çalışmalardaki birbirleriyle çelişen sonuçların sebebinin, biriken alaşımın dengesiz bir yapıya sahip olması ve ayrıntılı yapılarının tam olarak anlaşılabilmesi olarak açıklamışlardır [126]. 1997 yılında Parkinson "endüstriyel akımsız nikel kaplamaları fosfor oranlarına göre tanımlamakta olup, düşük fosforlu kaplamaları at. %3,72-9,1 P, orta fosforlu kaplamaları at. %10,79-15,78 P ve yüksek fosforlu kaplamalar için de at. %17,4-22,07 P'dir" şeklinde tanımlamıştır [112]. 2000 yılında Apachitei ve arkadaşları ise "Yapıları nanokristalin doygun katı çözüldüden (P<10,79 %at.) amorf nikel fosfor faza (P>17,4 at. %) değişkenlik göstermektedir" demişlerdir [127]. 2011 yılında Qin ve arkadaşları "XRD çalışmaları at. %12,5 fosfordan daha fazla fosfor içeriyorsa kaplamaların amorf olduğu görülmektedir." diye söylemişlerdir [128]. Martyak düşük fosforlu kaplamaların kristalin, orta fosforlu kaplamaların yarı-amorf ve yüksek fosforlu kaplamaların ise amorf yapıda olduğu sonucuna varmıştır [129]. Martyak ve

arkadaşlarının daha ileri yıllarda gerçekleştirildiği başka bir çalışmada ise nikel içerisinde düşük konsantrasyonda fosfor bulunması mikrokristalin bir yapıyla sonuçlanırken, orta seviyede fosfor bulunması hem kristalin hem de amorf bileşenlerin bir arada bulunduğu ve yüksek konsantrasyonda fosfor içeren nikelin ise tamamen amorf bir yapı gösterdiği kanısına varmışlardır [130]. Farklı çalışmalarda XRD paternleri üzerinden yapılan açıklamalar çok farklılıklar göstermektedir. Örneğin; Park ve Lee fosfor miktarları at. %13,19, at. %16,62 ve at. %17,51 olacak şekilde hazırladıkları kaplamaların yapılarını açıklamışlardır [126]. Yapılarının amorf fazdan ziyade 4-5 nm tane boyutuna sahip fosforca doymuş nikel katı eriyiğine sahip olduğuna inanmaktadırlar. Bir başka çalışmada ise Rajam ve arkadaşları at. %7,85 P içeren kaplama dışında kalan tüm kaplamaların (at. %8,72, at. %11,47 ve at. %15,78 P) amorf olduğunu söylemişlerdir [131]. Bu durumu üç sebebe bağlamışlardır: (i) geniş belirgin bir pik ve amorf malzemelerin karakteristik difraksiyon paterni olan çok küçük bir genişletilmiş ikinci maksimum göstermesi; (ii) kaplamanın Ni ve Ni<sub>3</sub>P karışımı olduğu düşünüldüğünde kaplamadaki metal yüzdesinin yüksek oran imkânsız bir değere sahip (%100'den fazla) olduğundan birikme kristal bir fazın karışımı olamaması ve (iii) tane boyutunun kabul edilemez derecede küçük olmasıdır [132,133].

Virty'nin çalışmalarında elde ettiği XRD paternleriyle Sankara ve arkadaşlarının elde ettiği XRD paternleri karşılaştırıldığında temel olarak aynı olduğu görülmektedir. Ancak Vitry kaplamalarını 4-5 nm tane boyutuna sahip kristalin (fosforca zengin nikel katı ergiyiği) olarak tanımlarken Sankara ve arkadaşlarının ise kaplamalarını amorf faz olarak tanımlamışlardır [134,135]. Bu konu üzerinde literatürde hala tam bir fikir birliği söz konusu değildir. Bu tez kapsamında elde edilen NiP kaplamalarda ICP sonuçlarına göre ağ. %7,1 P (at. %12,5 P) içerdiği gözlemlenmiştir. Isıl işlem öncesi NiP kaplamaların nano kristalin bir yapıya sahip olduğu da söylenebilir. Scherrer denklemi ile kristalin boyutunu hesapladığımızda NiP kaplamanın ortalama kristalin boyutu 1,29 nm bulunmuştur.



Şekil 6.6. Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıt işlem önce ve sonrasına ait XRD paternleri.

NiBP kaplamaların ısıt işlem öncesi XRD paternleri Şekil 6.6.'da verilmiştir. NiP ve NiB kaplamaların ısıt işlem öncesi XRD paternleriyle karşılaştırıldığı zaman biraz daha farklı bir XRD paterninin ortaya çıktığından bahsedebiliriz. Literatürde iki farklı metal tuzunun bulunduğu üç bileşenli nikel esaslı alaşım kaplamaların XRD paternleri ve kullanılan tuzların etkilerinin incelendiği birçok çalışma bulunmaktadır. NiMoP, NiWP, NiCuP, NiCoP, NiWB, NiCoB ve NiCuB gibi üçlü alaşım sistemleri ile alakalı çalışmalarda ikinci bir metalin kaplamadaki bor ve fosfor oranları üzerine etkileri incelenmiştir [68,136–141]. Genellikle ikinci metal iyonlarının kaplama banyosuna ilave edilmesiyle birlikte bor ve fosfor oranlarında belirli bir azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebinin metal iyonlarının bor ve fosfor metallerin birikmesinde inhibitör etkisi göstermesi olduğu ileri sürülmüştür [136]. Aynı zamanda metal iyonları ( $\text{MoO}_4^{3-}$  ve  $\text{WO}_4^{3-}$ ) kaplama yüzeyine adsorbe olarak redükleyici iyonların yüzeye adsorbsiyonunun ve oksidasyon sonrası açığa çıkan elektronların ana malzeme yüzeyine iletiminin engellemesine neden olması sebebi ile kaplamanın birikme hızında bir düşüş meydana gelmektedir. Ancak iki indirgeyicinin bir arada bulunduğu akımsız nikel esaslı alaşım kaplamalar üzerine çok fazla çalışma

bulunmamaktadır. NiBP üçlü kaplamalarda, diğer metal iyonlarının bulunduğu kaplamalardan biraz daha farklı bir davranış göstermektedir. Kaplama hızı nikel esaslı üçlü alaşım kaplamalardakinin tam tersi bir etki göstererek bir artış meydana gelmiştir (Şekil 6.4.). Fakat kaplama sistemine sodyum hipofosfit ve DMAB'ın aynı anda eklenmesiyle beraber ICP sonuçlarından da görüleceği üzere bor ve fosfor oranında belirli bir azalma meydana gelmektedir. Benzer bir çalışmada Stremsdoerfer ve arkadaşları NiBP kaplamalar üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu tez kapsamında farklı olarak Stremsdoerfer'in çalışmasında bor içerikli DMAB yerine  $\text{KBH}_4$  kullanmışlardır [142]. Sodyum hipofosfitin kaplama banyosunda bulunmasının  $\text{KBH}_4$ 'ün dekompozisyonunu azalttığı, bundan dolayı kaplamalardaki bor oranının düştüğünden bahsetmektedirler. Ancak NiP ve NiBP kaplamalar arasında herhangi bir karşılaştırma bulunmamaktadır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada ise kaplama banyosuna iki farklı türde indirgeyicinin eklenmesiyle beraber hem bor hem de fosfor oranında bir düşüş meydana gelmektedir. Isıl işlem öncesi NiBP kaplamaların XRD paterninde yaklaşık  $44^\circ$ 'de amorf bir pik ile farklı bir pik daha gözükmemektedir. Bu durum büyük olasılıkla kaplama bünyesindeki bor ve fosfor oranlarının azalmasıyla beraber yapıda nano kristalin bir faz ortaya çıkarmaktadır. Scherrer denklemi ile hesaplanan kristalin boyutu da bunu desteklemektedir. Ortalama kristalin boyutu yaklaşık olarak 1,31 nm'dir.

Şekil 6.6.'da NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıl işlem sonrasına ait XRD paternleri de verilmiştir. Isıl işlem öncesi akımsız kaplamalar amorf veya mikrokristalin (ve/veya nanokristalin) ve amorf karışımı bir yapıda oldukları görülmüştür. Bilindiği üzere amorf malzemeler yarı kararlı yapıdadır ve belirli sıcaklıklara ısıtıldığında kararlı bir faza dönüşürler. Bu amorf yapının kristal faza dönüşmesi olarak adlandırılır. Akımsız nikel kaplamaların faz dönüşüm sıcaklığı yapının doğasını detaylı olarak anlatmasının yanı sıra pratik uygulamalarda da kullanabilirliklerini belirlemede önem arz etmektedir. Örneğin akımsız kaplamaların belirli bir sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda kullanılması gerekiyorsa amorf yapının hangi sıcaklığa kadar kararlı kaldığını da ölçmek için de kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı kaplamaların kristal faza dönüşüm sıcaklığı adına birçok araştırmacı üzerine odakladığı bir konu olmuştur. Akımsız kaplamaların kaplama mekanizması, faz dönüşüm ürünleri, kristellenme

sıcaklığı, kristallenme aktivasyon enerjisi ve faz dönüşüm mekanizmaları gibi konularda tam bir fikir birliği oluşmamış ve farklı sonuçlar ortaya koyulmuştur. 1996'da Kumar ve Nair "kaplamaların hem yapısal hem de kristallenme süreçleriyle alakalı çelişkili görüşler var gibi görünmektedir" demiştir [143]. 2013 yılında ise Sridnar ve Bahat "literatürde çeşitli Ni-P bileşiklerinin oluşumu için referanslar bulunsa da, bileşiğin türünde fikir birliği yoktur." demişlerdir [116]. 2005'te ise Gao ve arkadaşları "kaplama sonrası mikroyapılar ve ısıl işlem sonrasında kararlı fazlar konusunda farklı sonuçlar bildirilmiştir." demişlerdir [144]. Kısacası literatürde ısıl işlem görmemiş akımsız nikel kaplamaların mikroyapılarında olduğu gibi ısıl işlem sonucunda meydana gelen fazlar hususunda da literatürde çok farklı sonuçlar bulunmaktadır. Örneğin Hur ve arkadaşları 1990 yılında yaptıkları bir çalışmada farklı fosfor oranlarında üretilmiş NiP kaplamaların kristalizasyon davranışlarını incelemişlerdir [28]. At. %11,3 P içeren kaplamalarda yapının Ni+Ni<sub>3</sub>P yapısında olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ancak bir başka çalışmada Keong ve arkadaşları at. %10-14 P içeren kaplamalarda birçok yapının oluştuğu ve ısıl işlem sonrasında kaplamada amorf yapılarıyla beraber Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, kristalin Ni ve kristalin Ni<sub>3</sub>P yapılarının hepsinin bir arada olduğunu savunmuşlardır [145]. Son olarak akımsız NiP kaplamaları kristalizasyon davranışlarını Balaraju ve arkadaşları 2007 yılında çalışmışlardır [146]. Ağ. %11,3 P (at. %19,45 P) içeren kaplamalar 420 °C'de ısıl işlem yapıldığında Hur ve arkadaşlarına benzer şekilde sadece Ni ve Ni<sub>3</sub>P fazlarının oluştuklarını söylemişlerdir. Kısacası fosfor miktarları ve uygulanan ısıl işlem sıcaklıkları temel olarak benzer olmasına rağmen çoğu araştırmacı birbirinden farklı sonuçlar öne sürmüşlerdir. Akımsız kaplamaların kaplama mekanizması tam olarak anlaşılmadığı gibi kristalizasyon davranışlarında da farklıklar meydana gelmektedir., Akımsız NiP kaplamaların XRD paternlerine baktığımızda 44,4° ve 52° 2θ'da kristalin nikel (111) ve (200) düzlemlerine ait pikler gözükmemektedir (JCDPS no:01-070-1849). Geri kalan pikler ise Ni<sub>3</sub>P (JCPDS no: 01-089-2743) fazına karşılık gelen piklerdir.

NiB kaplamaların kristalizasyon çalışmalarını ilk olarak Gorbunova ve arkadaşları 1973 yılında yapmışlardır [29]. Farklı bor içeriklerine sahip (at. %16,9, 24,7 ve 27,1 B) NiB kaplamaların kristalizasyon davranışlarını çalışmışlar ve düşük bor oranına sahip (at. %16,9) NiB kaplamalarda 150-700 °C arasında ısıl işlem yapıldığında amorf

fazın, Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazlarına dönüştüğünü göstermişlerdir. Bir başka çalışmada ise Pal ve arkadaşları ağı. %6 B ve ağı. %1 Pb içeren NiB kaplamalara ısıtma işlem sıcaklığının kristalizasyon üzerinde yaptığı etkileri incelemişlerdir. Isıtma işlem sıcaklığı 300 °C ve 350 °C seçildiğinde yapının tamamen Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazlarından oluştuğunu dile getirmişlerdir [147]. Bu tez kapsamında elde edilen NiB kaplamalar Tablo 6.1.'de belirtildiği üzere ağı. %3,5 B (at. %16,5 B) olarak elde edilmiş ve 400 °C'de yapılan ısıtma işlem sonucunda yapının tamamen Ni (JCDPS no:01-070-1849) ve Ni<sub>3</sub>B (JCDPS no:01-073-1792) yapılarından oluştuğu XRD paterninde açıkça görülmektedir (Şekil 6.6.).

NiBP kaplamalara ait ısıtma işlem sonrası XRD paternini incelediğimiz zaman ise NiP kaplamalarla benzerlik gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Yapıda bulunan fosforun ısıtma işlem sonrasında nikel ile intermetalik bir faz olan Ni<sub>3</sub>P fazını oluşturduğu (JCDPS no:01-089-2743) ve yapıda bulunan borun ise nikel matris içerisinde çözünüp katı bir ergiyik faz oluşturduğu söylenebilir.

Şekil 6.7.'de akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamalara ısıtma işlem öncesi ve sonrasına ait kaplamaların kesitlerinden elde edilmiş yük-penetrasyon derinliği eğrileri gösterilmektedir. Tablo 6.2.'de de gösterildiği gibi, ısıtma işlem öncesi NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ortalama sertlik değerleri sırasıyla 5,76 GPa, 8,46 GPa ve 8,76 GPa olarak ölçülmüştür. Akımsız NiP ve NiB kaplamalarda fosfor ve bor miktarları sertlik üzerine kilit bir role sahiptir. Başka bir deyişle, NiP ve NiB kaplamaların sertlikleri fosfor ve bor miktarlarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Örneğin, Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada ağı. %1,5 P içeren NiP kaplamaların sertliğinin ağı. %10,5 P içeren NiP kaplamalara göre daha yüksek olduğunu bulmuşlar ve bunun sebebinin de kaplama yapılarının farklı (kristalin ve amorf yapı) olmasından kaynaklandığını savunmuşlardır [148]. NiB kaplamalarda ise kaplama içinde ikincil element olarak bulunan bor elementinin miktarının artmasıyla birlikte sertliğin arttığı yönünde literatürde birçok çalışmada bahsedilmiştir [149–151]. Ancak literatür NiP ve NiB kaplamalarda sertliğin artmasını farklı yönlerden açıklamış ve tam olarak bir fikir birliğine kavuşulamamıştır. NiP kaplamalarda artan fosfor oranıyla birlikte kaplamaların kristal yapıdan nano kristalin yapıya geçtiğini ve kaplama sertliklerinin

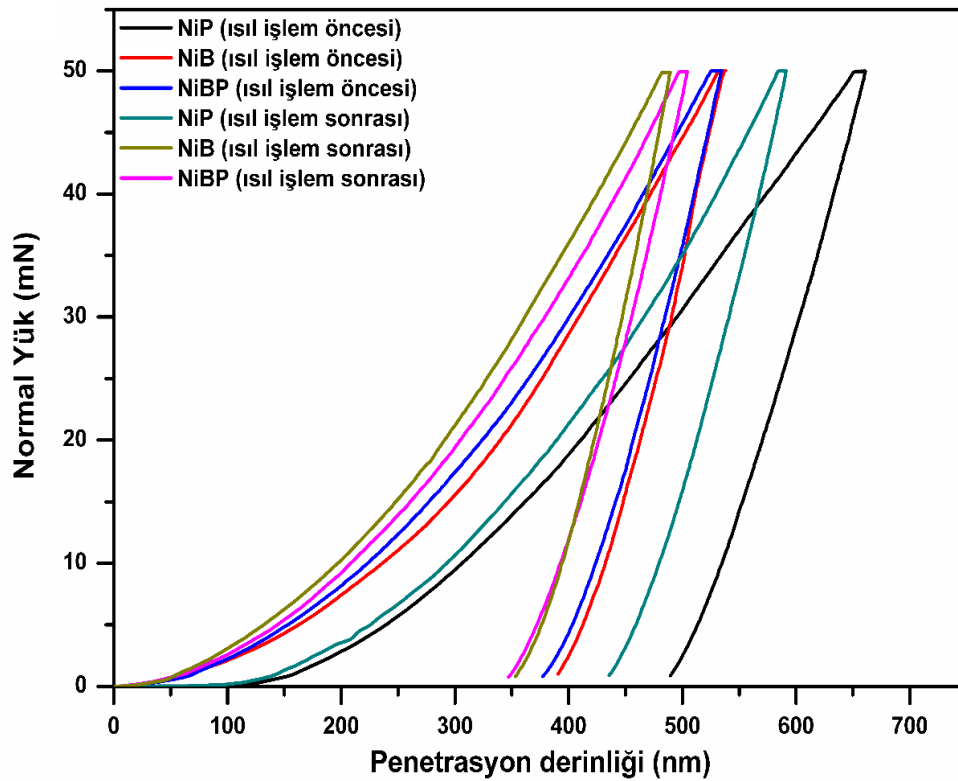
bundan dolayı düştüğünü dile getirirken, NiB kaplamalarda ise bor miktarı arttıkça kaplamaların tane boyutunun küçülmesi ile birlikte (Hall-Petch etkisi) kaplamaların sertliğinin arttığı öne sürülmektedir. Lopez ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada farklı kaplama banyosunda bor kaynağı olarak kullanılan DMAB miktarlarının NiB kaplamaların sertlik ve mikroyapısı üzerindeki etkisini incelemişlerdir [151]. Kaplamada DMAB konsantrasyonunu 1 g/L olarak ilave ettiklerinde ağ. %0,59 ve 3 g/L ilave ettiklerinde ise ağ. %3,40 B kaplamada oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Akımsız nikel esaslı üçlü ve daha fazla element içeren alaşım kaplamaların sertlikleri üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Ni-X-P, Ni-X-B (X:Fe, Sn, Cu, W, vb.) kaplamalarda üçüncü bir elementin kaplama sistemine katılmasıyla beraber P ve/veya B elementlerinin kaplama bünyesindeki miktarlarının azalmasına rağmen kaplamaların sertliklerinde önemli bir artış gözlemlenmektedir [152,153]. Ancak iki indirgeyicinin bir arada bulunduğu kaplama sistemler ile ilgili literatürde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Jiang ve arkadaşların yaptıkları bir çalışmada bor kaynağı olarak  $\text{NaBH}_4$  ve fosfor kaynağı olarak da  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  kullanarak oluşturduğu NiBP kaplamaların sertliklerini NiP kaplamalarla karşılaştırmışlardır [154]. Farklı miktarlarda bor içeren NiBP kaplamaların sertlikleri NiP kaplamalarla karşılaştırdıklarında, NiBP kaplamaların sertliklerinin NiP kaplamalardan daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Bu sertlikler arasında oluşan farkın ise bor elementinin nikel matrisindeki arayer boşluklara yerleşerek nikelin latis distorsiyonuna sebep olarak dislokasyon hareketlerini engellemesi olarak göstermektedirler. Benzer sonuçları Wu ve arkadaşları ile El-Mallah ve arkadaşları da farklı çalışmalarda dile getirmişlerdir [155,156].

Isıl işlem kaplamaların sertliği, yapısı ve morfolojisi gibi mekanik özelliklerini geliştirmek ve kaplamaları amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşümünü sağlamak için akımsız kaplama proseslerinde önemli ve gerekli bir kısımdır. Şekil 6.7. ve Tablo 6.2.'de görüldüğü üzere NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıl işlem sonrası sertlik değerleri sırasıyla, 7,08 GPa, 10,02 GPa ve 9,92 GPa olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrasında kaplamalarda meydana gelen bu artış birbirine paralel iki hadiseyle ilgilidir. Bunlardan bir tanesi amorf nikel matrisinin kristalin haline geçmesi, bir diğeri ise kristalin nikel matrisi içinde NixP ve NixB gibi çökeltilerin oluşmasıdır [157,158].



Tablo 6.2. Isıl işlem öncesi ve sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların sertlik değerleri, Young modülleri ve H/E oranları.

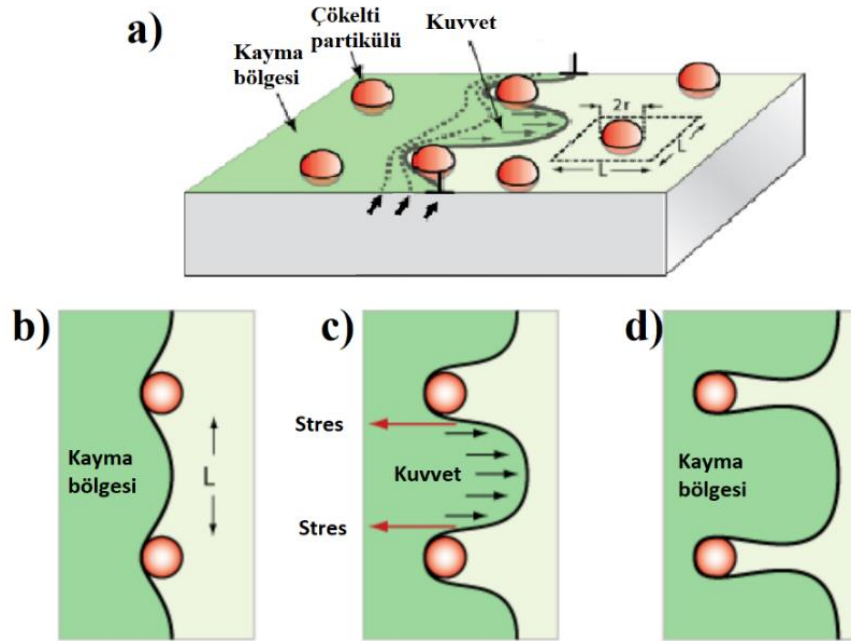
	Sertlik (H) (GPa)	Sertlik (Hv) (Vickers)	Young modülü (E) (GPa)	H/E oranı
NiP (ısıl işlem öncesi)	5,76	553,47	125,92	0,0457
NiB (ısıl işlem öncesi)	8,46	783,68	177,14	0,0478
NiBP (ısıl işlem öncesi)	8,76	811,47	180,36	0,0486
NiP (ısıl işlem sonrası)	7,08	656,21	151,56	0,0468
NiB (ısıl işlem sonrası)	10,02	928,17	207,48	0,0483
NiBP (ısıl işlem sonrası)	9,92	919,46	195,44	0,0508



Şekil 6.7. Akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıl işlem önce ve sonrasına karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.

Şekil 6.8.'de çökelti partiküllerinin dislokasyon hareketleri üzerindeki etkisi şematik olarak gösterilmiştir. Oluşan çökelti partiküllerin boyutları dislokasyon hareketleri farklı mekanizmalar ile karşılık vermektedir. Çökelti partiküllerinin boyutu küçük ise dislokasyon hareketi kesme mekanizması boyunca ilerlerken, çökelti partikül

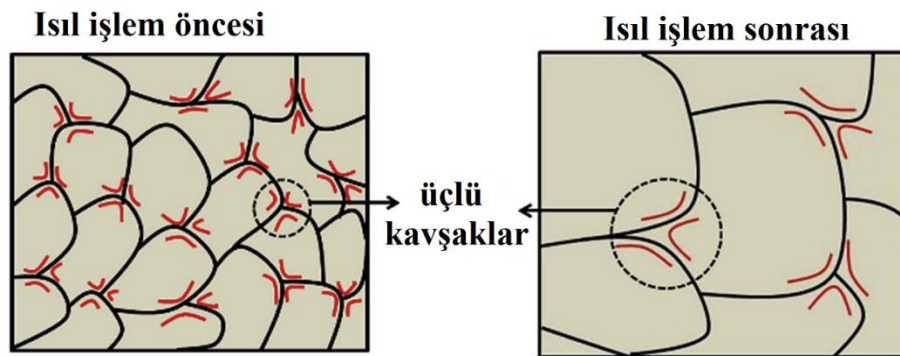
boyutunun büyük olması durumunda dislokasyonlar eğilme mekanizmasına (Orowan eğilme) uğrarlar [159]. Şekil 6.8a.'da çökelti partikülleri boyunca Orowan eğilme mekanizmasının nasıl ilerlediği açık bir şekilde şematik olarak gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere dislokasyon çökeltinin etrafına sarmakta ve eğilme derecesi tamamen çökeltinin tane boyutuna bağlı bir şekilde oluşmaktadır. Çökelti dislokasyon hareketine dirençli bir kuvvet üretirler. Bu durum da dislokasyon çizgisini güçlü bir şekilde bükerek, dislokasyon hareketini engelleyerek kaplamaların sertliğinde bir artışa neden olmaktadır [158]. Kesme mekanizmasından eğilme mekanizmasına geçiş için olması gereken çökelti partikül boyutlarının kritik çapı 5-30 nm'dir. Bu tez kapsamında ısıl işlem sonucunda oluşan çökelti partiküllerinin boyutu Scherrer denklemiyle hesaplanmış ve ortalama olarak 41 nm bulunmuştur. Böylece dislokasyon hareketlerinin Orowan mekanizması boyunca devam ettiğini söyleyebiliriz.



Şekil 6.8. Orowan eğilme (Orowan bowing) mekanizmasının şematik görünümü [159].

Tablo 6.2.'de nano indentasyon testleri sonucunda elde edilmiş NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ısıl işlem öncesi ve sonrası Young modülleri verilmiştir ve ısıl işlem öncesi Young modülü değerleri sırasıyla 125,92 GPa, 177,14 GPa ve 180,36 GPa'dır. Isıl işlem sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların elastik modülleri sırasıyla 151,56

GPa, 207,48 GPa ve 195,44 GPa olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrası elastik modüllerinde meydana gelen bu artış ters Hall-Petch etkisi olarak adlandırılan bir mekanizma sayesinde gerçekleşmektedir. Akımsız kaplamalar ısıl işlem öncesinde nano kristalin bir yapıya sahiptirler ve tane boyutları ortalama olarak 1-2 nm civarındadır [158]. Ancak ısıl işlem ile birlikte yapı tamamen kristalin bir faza geçer ve tane boyutunda önemli derecede bir artış meydana gelmektedir. Akımsız kaplamalardaki ters Hall-Petch mekanizmasının oluşmasında üçlü kavşakların hacmi büyük bir öneme sahiptir. Tane boyutu nano ölçek aralığına düştükçe üçlü kavşak bölgesinin hacim oranı önemli hale gelir ve yumuşama artan üçlü birleşme bölgesine atfedilir. Isıl işlem ile birlikte tane boyutlarında meydana gelen artış kaplama içindeki üçlü kavşak hacminde ve tane sınırı alanında bir düşüş meydana getirmektedir. Isıl işlem ve sonrası kaplamalarda meydana gelen üçlü kavşakların şematik gösterimi Şekil 6.9.'da gösterilmiştir. Üçlü kavşak hacminde meydana gelen bu düşüş ara yüzey alanındaki boşluk hacmini azaltmaktadır [160]. Atomlar arası boşluğun malzemenin elastik modülü ile ters orantılı olduğu iyi bilinmektedir. Schaefer ve arkadaşları kristal latis içerisindeki boşluk hacminin ara yüzeylerde meydana gelen boşluk hacminden daha az olduğunu bildirmişlerdir [161]. Ayrıca Zhou ve arkadaşları ise boşluk hacmindeki düşüşün de atomlar arası boşluğun da azaltacağını raporlamışlardır [162]. Bu sebeplerden dolayı ısıl işleme tabi tutulmuş yapıdaki atomlar arası boşluğun ısıl işlem yapılmamış yapıdakine göre daha az olması Young's modülündeki artışa sebep olmaktadır.



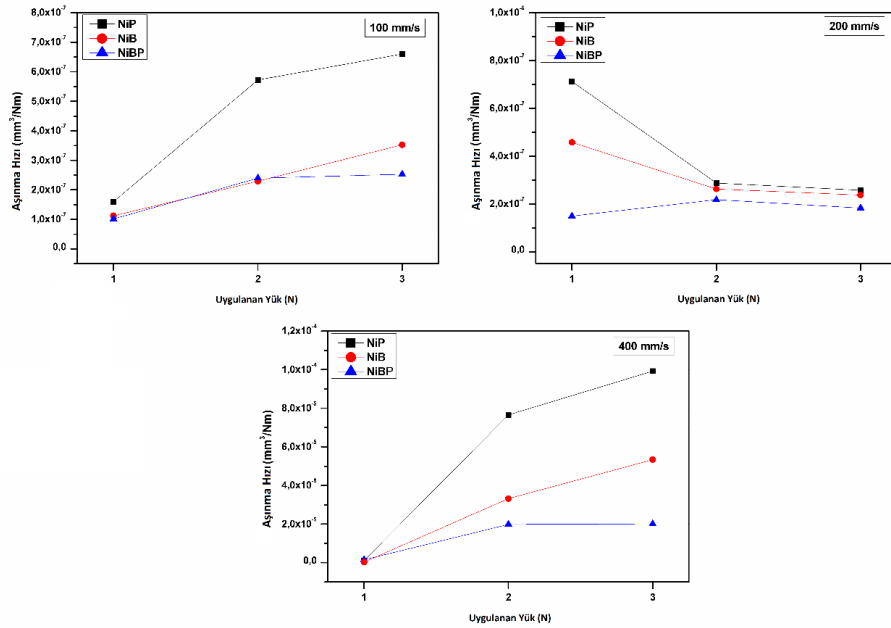
Şekil 6.9. Isıl işlem öncesi ve sonrası akımsız nikel kaplamalarda bulunan üçlü kavşak miktarları arasındaki farkın şematik gösterimi [158].

Klasik aşınma teorileri bir yüzeyin aşınma direncini tanımlamada birincil özellik olarak sertliğe vurgu yapma eğilimindedirler [163]. Genel olarak sert bir malzeme

yüksek bir elastik modülü göstermektedir. Bununla birlikte, bazı polimerik malzemelerin, özellikle elastomerlerin, düşük bir elastik modül sergilemesine rağmen örneğin darbe ve erozyon gibi koşullarda mükemmel aşınma direnci sağladığı iyi bilinmektedir. Bu nedenle sertliğin tek başına malzemelerin aşınma dirençlerini etkileyen bir parametre olarak görmek yanlıştır. Bunun yerine, birçok yazar malzemelerin H/E oranlarına değerlendirilmesi aşınma dirençleri bakımından karşılaştırılmalarında daha iyi sonuç vereceğini savunmaktadırlar [164]. Örneğin Lanchester elastik modülün artmasıyla birlikte aşınma direncinin arttığını bulmuştur [165]. Bu tür gözlemler aslında çok şaşırtıcı değildir. Çünkü yüksek sertliğe sahip malzemeler genellikle yüksek elastik modülüne de sahiptir. Aşınma direncini arttırmak (yani E'yi azaltmak) için kesin kanıt bulunmamasına rağmen, çeşitli araştırmacılar bir sıralama parametresi olarak Oberle'nin çalışmalarındaki H/E oranına geri dönmüştür. H ve E arasındaki oran aşınmadan kaçınmak için önemli olan bir yüzeye temas sırasında elastik davranış sınırını belirlemede değerli bir önlem olarak ifade edilen "plastiklik indeksi" olarak da adlandırmaktadır [163]. Isıl işleme tabi tutulmuş NiP, NiB ve NiBP kaplamalara ait H/E oranları sırasıyla 0,0468; 0,0483 ve 0,508'dir. NiB kaplamalar NiBP kaplamalara göre ısıl işlem sonrasında daha yüksek sertliğe sahip olmalarına rağmen, H/E oranı daha düşüktür. Bu sebepten dolayı NiBP kaplamaların aşınma dirençlerinin NiP ve NiB kaplamalara göre daha yüksek olması beklenmektedir.

Şekil 6.10.'da NiP, NiB ve NiBP kaplamaların 1, 2 ve 3 N uygulama yükünde ve 100, 200 ve 400 mm/sn kayma hızlarında aşınma testleri uygulanan numunelere ait aşınma hızları verilmiştir. Eğrilerden açıkça görüldüğü gibi, NiBP kaplamanın incelenen çeşitli parametrelerde sürekli olarak daha iyi aşınma direnci gösterdiği görülmektedir. 100 mm/sn kayma hızında uygulanan yükün artmasıyla birlikte tüm kaplamaların aşınma hızlarının arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca, akımsız NiP, NiB ve NiBP kaplamaların aşınma oranları tüm normal yük koşulları altında kayma hızının artmasıyla birlikte düşmektedir. Örneğin NiP kaplamalarda 1 N yükte kayma hızı 100 mm/sn'den 400 mm/sn'ye çıkıldığında aşınma hızı  $1,6 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm'den  $2,18 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm'ye düşmekteyken, NiB kaplamada ise  $1,12 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm'den  $1,61 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm'ye düşmektedir. Aynı aşınma koşullarında NiBP kaplamalarda ise aşınma

hızı  $1,06 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'den  $1,57 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'ye düştüğü görülmektedir. En yüksek aşınma hızı ise 100 mm/sn ve 3N normal yük altında  $6,602 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  aşınma hızıyla NiP kaplamalarda görülmüştür. 100 mm/sn kayma hızında ve 1 N normal yük altında, NiBP kaplamalar NiP kaplamalara kıyasla aşınma direncinde %36,5'lik bir artış gösterirken, NiB kaplamalara göre sadece %10,7'lik bir iyileşme göstermektedir. 100 mm/sn kayma hızında ve uygulanan yük 2 N'a çıkarıldığında ise NiBP kaplamalar NiP kaplamalara göre %58 oranında aşınmaya karşı daha dirençli iken, NiB kaplamalara göre %12,2 daha dirençli olduğu Şekil 6.10a.'da görülmektedir. Şekil 6.10b.'de ise NiP, NiB ve NiBP kaplamaların 200 mm/sn'lik kayma hızında tüm kaplamaların aşınma hızları verilmiştir. NiBP kaplamaların NiP ve NiB kaplamalara göre daha yüksek aşınma dirençleri gösterdiği açıkça anlaşılmaktadır.

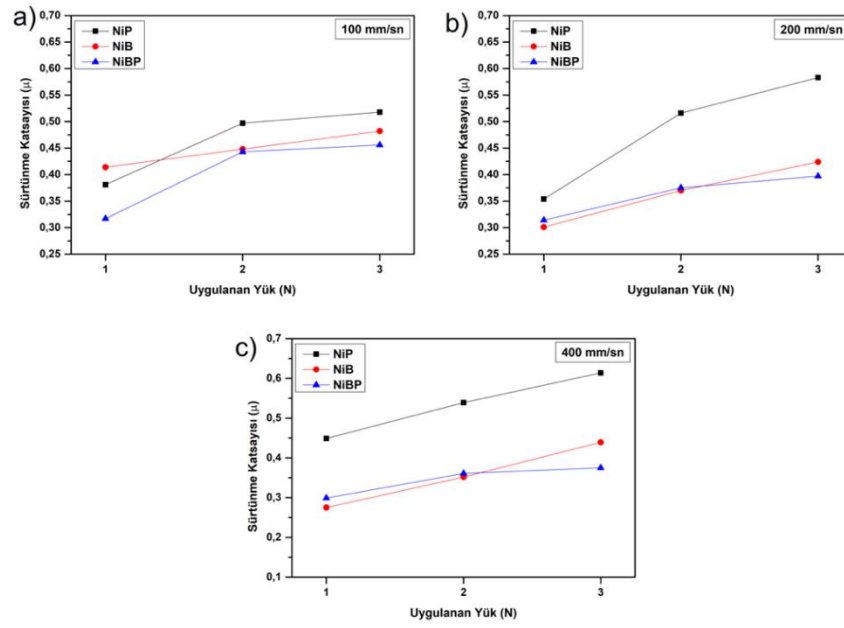


Şekil 6.10. Isıl işlem sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların farklı yük ve kayma hızlarında aşınma testi sonucunda elde edilen aşınma hızları (mm/sn); a) 100, b)200 ve c) 400.

Şekil 6.10c.'de açık bir şekilde görüldüğü üzere, 400 mm/sn'lik kayma hızında NiBP kaplamalar NiP kaplamalara göre 1 N ve 3 N normal yük altında sırasıyla %50,5 ve %79,6 daha iyi aşınma direnci gösterirken; NiB kaplamalara göre %3,36 ve %62,24 daha iyi bir direnç göstermektedir. Özellikle düşük yüklerde ve yüksek kayma hızlarında NiB ve NiBP kaplamaların aşınma oranlarının birbirine çok yakın olması NiB kaplamaların karnabahar benzeri morfolojinin yüksek hızlarda kaplamaya

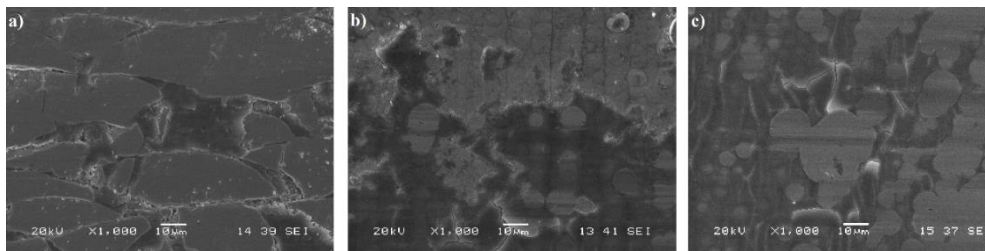
yağlayıcılık katmasından dolayı oluşmuş olabilir [114]. Sonuç olarak, NiBP kaplamalar NiB ve NiP kaplamalara kıyasla yüksek H/E oranları nedeniyle uygulanabilecek tüm yük ve kayma hızları arasında daha düşük aşınma oranı sergilemiştir.

Birçok çalışma yüksek sertlik Young' modülü oranının kaplamaların triboloji özelliklerinin geliştirilmesinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu iddia etmektedir. NiP, NiB ve NiBP kaplamalarda da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Şekil 6.11.'de farklı kayma hızı ve uygulama yükü altında kaplamaların gösterdiği ortalama sürtünme katsayısı eğrileri birbirleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 100 mm/sn ve 1 N normal yük şartlarında yapılan aşınma testleri sonucunda NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla ( $\mu$ ) 0,381; 0,414 ve 0,317 olarak bulunmuştur. Ancak aynı kayma hızında uygulanan yük 1 N'dan 3 N'a çıkarıldığında NiP, NiB ve NiBP kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla 0,518; 0,482 VE 0,456 olarak elde edilmiştir. Düşük kayma hızlarında yükün artmasıyla birlikte NiP kaplamaların ortalama sürtünme katsayısı keskin bir artış gösterirken NiB ve NiBP kaplamalar da bu artış daha düşük bir şekilde gerçekleştirmiştir. Ayrıca NiP kaplamalar için düşük yükte ortalama sürtünme katsayısında bir düşüş gerçekleşirken, yükün 2 ve 3 N'a çıkarılmasıyla birlikte ortalama sürtünme katsayılarının bir artış meydana gelmektedir. Bu durum büyük ihtimalle artan yük ile birlikte yüzeyde oluşan kararsız oksit tabakaların kırılmasıyla birlikte debrisler oluşturarak aşınmada üçüncü bir aşındırıcı olarak davranması olabilir [166]. NiB ve NiBP kaplamalarda tüm yükler altında hızın artmasıyla birlikte ortalama sürtünme katsayılarında düşüş meydana gelmektedir. Örneğin 1 N yük altında 100 mm/sn'lik bir kayma hızında NiBP kaplamalar 0,317 ortalama sürtünme katsayısı gösterirken, 400 mm/sn'lik aşınma hızında 0,299 ortalama sürtünme katsayısı göstermiştir.



Şekil 6.11. Isıl işlem sonrası NiP, NiB ve NiBP kaplamaların farklı yük ve kayma hızlarında aşınma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları (mm/sn); a) 100, b)200 ve c) 400.

100, 200 ve 400 mm/sn kayma hızlarında ve 3N sabit yükte NiBP kaplamaların aşınma testi sonrası numunelerin yüzeylerinden elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 6.12.'de verilmiştir. Şekil 6.12.'de gösterildiği gibi, 100 mm/sn kayma hızında ve 3 N yükte NiBP kaplamasının yüzeyi büyük ölçüde aşınmaktadır ve aşınma yüzeyinde büyük çatlaklar oluştuğu görülmektedir. Bu çatlaklar, Şekil 6.10.'da görüldüğü gibi aşınma hızının artmasına neden olabilir. Burada gerçekleşen aşınma mekanizması yüzeyde oluşan mikro çatlakların birleşerek delaminasyon oluşturmaktadır.

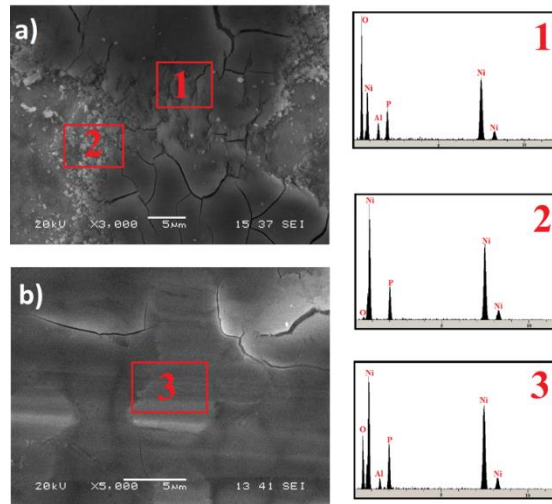


Şekil 6.12. NiBP kaplamalara ait 3N yük altında farklı kayma hızlarında yapılan aşınma testleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri; a) 100 mm/sn, b) 200 mm/sn ve c) 400 mm/sn.

Aşınma izinde geniş bir biçimde kısa çatlakların oluşması, Şekil 6.12.'de ve Tablo 6.3.'te gösterildiği üzere, 1 N normal yükte ve 100 mm/s kayma hızında aşınma testine

tabii tutulmuş kaplamanın yüzeyinde aşınma süresinde meydana gelen yüzeydeki oksit tabakasının kararsız olmasından kaynaklıdır. Ayrıca, daha düşük kayma hızlarında NiBP kaplamanın aşınma oranındaki artış, aşınmış yüzeyde mikro çatlaklara neden olan ciddi plastik deformasyon sertleşmesindedir. Bu nedenle, aşınma mekanizmasının, düşük kayma hızında delaminasyon ile ilişkili yüksek plastik deformasyonun hâkim olduğu sonucuna varılabilmektedir. Şekil 6.12.'de gösterildiği gibi, 200 mm/sn kayma hızlarındaki aşınmış yüzey nispeten pürüzsüz, yüzeysel kraterler ve mikro çatlaklar gösterir. 200 mm/sn kayma hızlarında aşınmaya maruz kalmış yüzeyde minimum pulcuklanma ile yüzeysel kraterlerin varlığı söz konusudur.

Şekil 6.12.'de 400 mm/sn kayma hızında akımsız NiBP kaplama için aşınma izinin yüzey görüntüsü 100 ve 200 mm/sn kayma hızlarında test edilen kaplamalara kıyasla daha az aşınma izi, çok daha temiz ve parlak olduğu açıktır. Ayrıca, NiBP kaplamaların aşınma yüzeyinde ciddi bir çatlak oluşumu gözlemlenmemektedir. Aşınma mekanizması adhesyon ve yorulma aşınmasının bir kombinasyonu şeklinde gerçekleşmiştir [158]. Gözlemlenen aşınma davranışı, NiBP kaplamaların doğası sebebiyle bulunan asperite ile aşındırıcı malzeme arasında meydana gelen lokal sürtünme ısınması ve kaplama ile aşındırıcı arasında meydana gelen transfer nedeniyle NiO gibi kararlı oksitlerin oluşturulmasıyla açıklanabilir.



Şekil 6.13. NiBP kaplamalara ait 3N yük altında a) 100 mm/sn ve b) 400 mm/sn kayma hızında yapılan aşınma testleri sonucunda elde edilen yüksek büyütmelerde SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

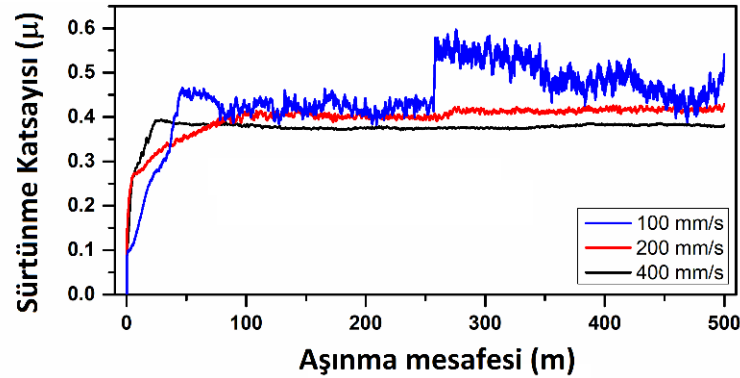


Şekil 6.13b.'de aşınma yüzeyinin büyütülmüş görüntüsü ve Tablo 6.3.'te işaretlenmiş bölgeye ait SEM-EDS sonuçları gösterilmektedir. Temas yükündeki artış, gerçek temas alanını genişleterek temas basıncını azaltır, böylece 400 mm/sn kayma hızında en iyi aşınma direnci elde edilmektedir. NiBP kaplamanın aşınmış yüzeyinin yüksek kayma hızlarında herhangi bir belirgin çatlak alameti olmadan daha pürüzsüz olduğu, daha düşük kayma hızlarında ise çatlakların daha net olarak gözlemlendiği sonucuna varılabilir.

Tablo 6.3. Aşınma yüzeylerinden (Şekil 6.13.) elde edilmiş SEM-EDS sonuçları.

Elementler (% ağı.)	Bölge 1	Bölge 2	Bölge 3
O	31,253	0,889	19,290
Al	5,861	0,245	3,218
P	8,037	10,466	11,663
Ni	54,849	88,401	65,830

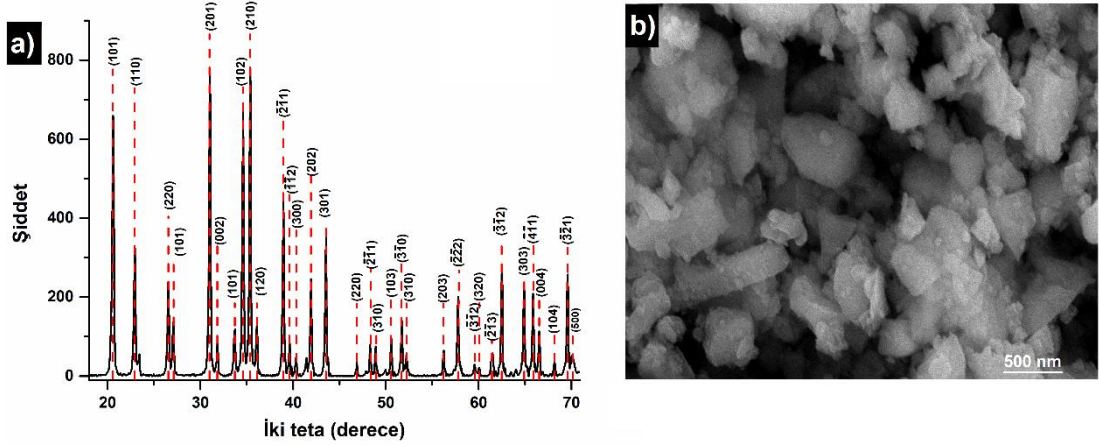
Şekil 6.14.'te NiBP kaplamalara ait 3N sabit yükte ve farklı kayma hızlarında aşınmaya tabi tutulmuş numunelerin sürtünme katsayısının ( $\mu$ ) aşınma mesafesine göre grafiği verilmiştir. 100 mm/sn kayma hızında ilk 50 metrede sürtünme katsayısı 0,45 civarlarına gelmiş ve belirli bir süre o sürtünme katsayısı değerinde seyrini sürdürmüştür. Ancak yaklaşık olarak 260. metreye ulaştığında sürtünme katsayısı aniden 0,5-0,5'e yükselmiştir. Daha sonra 500. metreye kadar sürtünme katsayısı tam olarak stabil kalamamış yer yer artan yer yer azalan bir eğilim göstermiştir. Bu sürtünme davranışı 200 mm/sn ve 400 mm/sn kayma hızlarında gerçekleştirilen aşınma testlerinden elde edilen sürtünme eğrilerinden farklıdır. 200 mm/sn ve 400 mm/sn kayma hızlarında aşınmaya maruz bırakılan numuneler belirli bir sürtünme katsayısına kadar artarak daha sonra sabitlenmiş ve aşınma testi süresi boyunca hemen hemen hiç değişmeden kararlı bir durumda devam etmiştir. Yüzeyle daha uzun süre temas oluşmasını sebep olan 100 mm/sn kayma hızında aşınmaya tabi tutulmuş numunede oluşan delaminasyon ve kararsız oksit tabakasının aşındırıcı uç ile yüzeyin temas alanını (artan süreye de bağlı olarak, artan mesafede) da artırmasından dolayıdır. 400 mm/sn kayma hızında aşınma testine tutulmuş NiBP kaplamanın 100 mm/sn kayma hızındakinden daha düşük ve kararlı bir sürtünme meydana gelmiştir. Bunun sebebi de yüksek hızlarda yüzeyin ısınmasından dolayı oluşan kararlı oksit tabakasının yağlayıcı görevi görerek sürtünmeyi azaltması olduğunu ileri sürülmektedir [167].



Şekil 6.14. 3N yük altında aşınma testine tabi tutulmuş NiBP kaplamaların farklı aşınma hızlarında oluşan sürtünme katsayısının aşınma mesafesine bağlı değişimi.

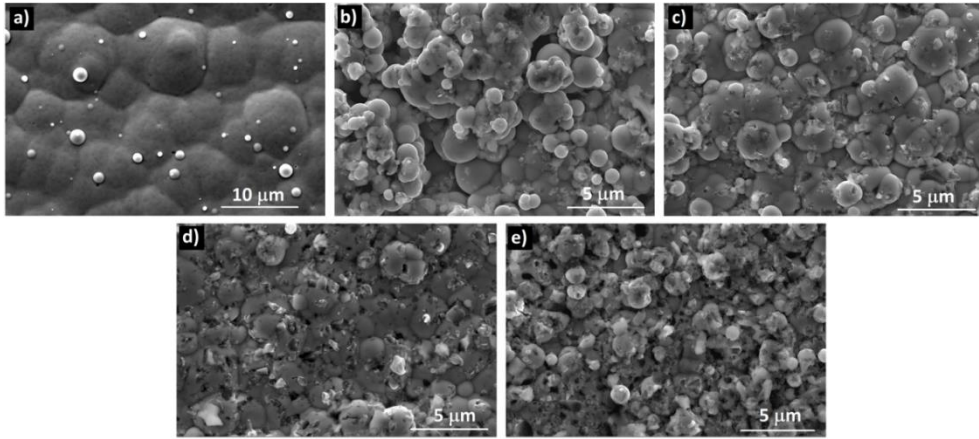
## 6.2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Takviyeli Kompozit NiBP Kaplamaların Morfolojik, Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Akımsız kaplama banyosundaki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partikül konsantrasyonunun kaplamanın mikroyapısal ve sertlik özelliklerinin yanı sıra aşınma ve korozyon direncine etkisi incelenmiştir. Kaplama banyosunda 2,5 g/L Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> konsantrasyonu en düşük takviye elemanı konsantrasyonu, 20 g/L Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> konsantrasyonu en yüksek olarak seçilmiştir. Akımsız kompozit kaplamaların en büyük dezavantajı, kaplama banyosuna ince partiküller dahil edildiğinde kaplama banyosunun yüzey alan yükünü arttırmaktadır. Artan ince partikül konsantrasyonu ile birlikte artan bu yüzey alanı yükü banyonun kararsızlaşmasına ve bozunmasına sebep olmaktadır [73,168,169]. Bundan dolayı belli bir partikül konsantrasyonun üstünde çalışmak mümkün olmamaktadır. Bu çalışmada seçilmiş olan en yüksek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> konsantrasyonu olan 20 g/L, kaplama yapılan banyonun kaldırabileceği en yüksek ince partikül konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir. Bu konsantrasyondan daha yüksek konsantrasyonlar çalışıldığında banyonun bozunduğu ve kaplamanın gerçekleşmediği görülmüştür. Tablo 5.3.'te Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyeli kompozit kaplamaların kaplama banyosunun bileşenleri, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> konsantrasyonuna göre numune kodları ve çalışma koşulları detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 6.15. Ticari olarak satın alınan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarının; a) XRD paterni ve FESEM görüntüsü.

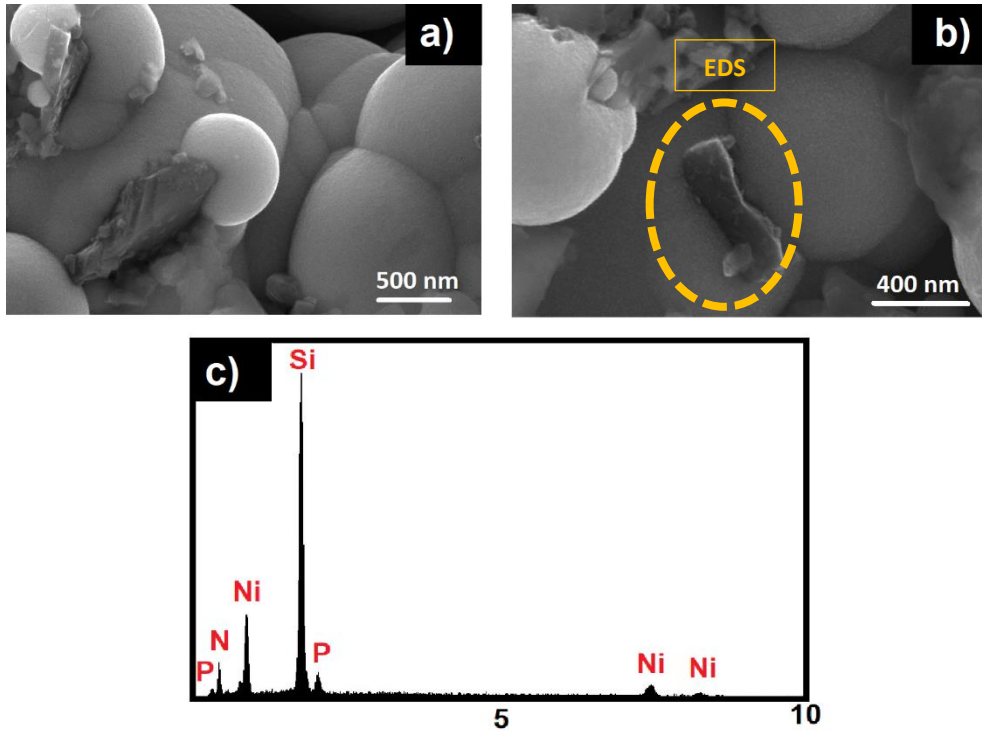
Şekil 6.15.'te XRD analizi ve SEM görüntüsü verilmiş olan ticari  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarının ortalama toz boyurları 100-500 nm olup, Sigma Aldrich firmasından (CAS numarası: 12033-89-5) tedarik edilmiştir. Şekil 6.15a.'daki XRD analizine baktığımızda tüm piklerin  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait olduğu ve içerisinde empürite fazları içermediği açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.15b.'de gösterilmiş olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları düzensiz bir şekle sahiptirler.



Şekil 6.16. Akımsız NiBP a)  $\text{SiN}_0$  ve farklı konsantrasyonlarda b)  $\text{SiN}_{2,5}$ , c)  $\text{SiN}_5$ , d)  $\text{SiN}_{10}$  ve e)  $\text{SiN}_{20}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli banyolardan elde edilen numunelerin içyapı görüntüleri.

Şekil 6.16.'da 0 g/L, 2,5 g/L, 5 g/L, 10 g/L ve 20 g/L  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikülü içeren kaplama banyolarından elde edilen kompozit kaplamaların yüzey morfolojisini göstermektedir. Şekil 6.16.'dan açık bir şekilde görüldüğü gibi, akımsız kaplama banyosunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonunun değişmesiyle birlikte altlık yüzeyinde biriken NiBP kaplamaların

yüzey morfolojisi ve nodül boyutu değişmektedir. Şekil 6.16a.'da takviyesiz NiBP kaplamanın yüzey mikroyapısı nodüler bir yapıya sahip olup, mikro bölgelerde çatlaksız, homojen ve yoğun bir kaplama gözükmektedir. Kaplama banyosunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonu arttıkça kaplamalarda biriken  $\text{Si}_3\text{N}_4$  miktarının artmakta, NiBP kaplamaların nodül boyutlarında bir düşüş meydana gelmektedir. Bu durum takviye elemanı olarak kullanılan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yüzeylerinin de çekirdeklenme bölgeleri olarak görev yapması ve kaplama içinde (aynı zamanda kaplama banyosunda)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  miktarı arttıkça çekirdeklenme alanlarının artmasındandır [170]. Böylelikle kaplama içinde  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün homojen dağılması NiBP tanelerinin daha küçük nodüllere sahip ve homojen olarak oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 6.17. Kaplama banyosunda 20 g/L  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonunda elde edilen kompozit NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (SiN20) kaplanmış numuneye ait a-b) farklı büyütmelemlerde FESEM resimleri ve c) işaretli alanın EDS analizi.

Şekil 6.17a. ve 6.17b.'de farklı büyütmelemlerde SiN20 numunesine ait yüzey morfolojileri verilmiştir. Şekil 6.17a. ve Şekil 6.17b.'de yüksek büyütmelemlerde NiBP taneleri içerisine gömülmüş  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikülleri gözükmektedir. Şekilde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları matris içerisinde yüksek toz konsantrasyonunda bile homojen olarak dağılmış ve gömülmüş olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.17c'de, turuncu ile taranmış alanın

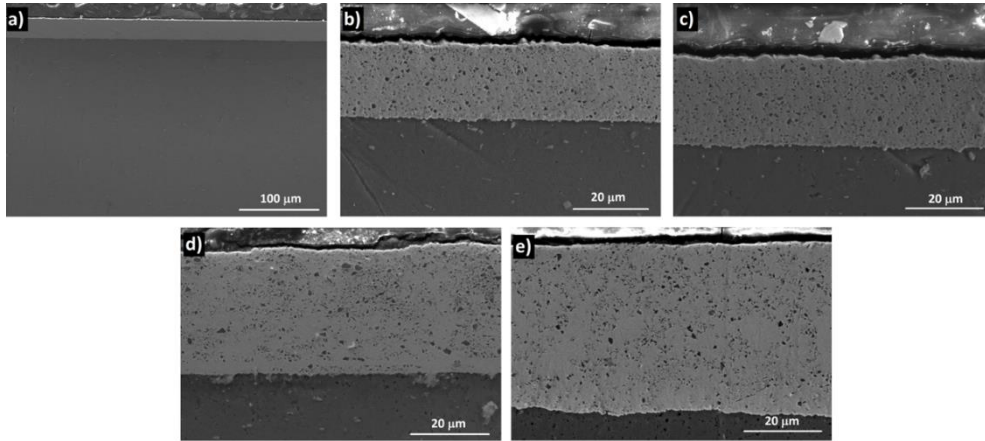
EDS analizi verilmiştir. EDS analizi sonuçlarından görüldüğü üzere,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarının NiBP matrisi içerisine takviye edilmiştir. Takviye elemanın bu denli matris ile güçlü bağlarının olması matrise bir yük geldiğinde onu takviye elemanına transferini iyileştirmektedir [171]. Bu da kaplamanın sertliği ve aşınma direncinde olumlu etkiler göstermesini sağlamaktadır.

NiBP ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli NiBP akımsız kompozit kaplamalara ait kesit görüntüleri Şekil 6.18.'de verilmiştir. Partiküllerin homojen bir şekilde matriste dağılıp dağılmadığını yüzey görüntüsünden ziyade kesit görüntüsü daha net, ayrıntılı ve kesin olarak anlaşılır. Takviye elemanı olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin NiBP matrisinde homojen olarak dağıldığı Şekil 6.18.'den açıkça anlaşılmaktadır. Kompozit kaplamalara ait kesit görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere, akımsız kaplama banyosundaki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonu artmasıyla birlikte kaplama kalınlığı artmaktadır. Takviyesiz NiBP kaplamanın ( $\text{SiN0}$ ) kalınlığı yaklaşık olarak  $23,4 \mu\text{m}$  civarındayken;  $\text{SiN20}$  numunesinin  $\text{SiN0}$  ile karşılaştırıldığında kaplama kalınlığı yaklaşık olarak  $40 \mu\text{m}$ 'dir. Bu durum,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin yüksek yüzey alanı, yüksek yüzey enerjisi ve aktivitesinden dolayı yüzey üzerinde reaksiyonların başlangıcından sonuna kadar indirgenen nikel partiküllerinin yüzeye adsorbe edebilmesinde aktivasyon etkisi yapması sonucu kaplama hızını arttırmasıyla ilişkilendirilebilir [172].

Ayrıca Şekil 6.18.'deki kesit görüntülerinden yola çıkılarak kaplama içine nüfuz eden  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerin hacimsel oranları "ImageJ" adlı bir görüntü işleme yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Stereolojik prensiplere göre bir yapının iki boyutlu kesit görüntüsünün alansal oranı üç boyutlu hacim oranına eşit olduğu bilinmektedir [173]. Bu prensipten yola çıkarak söz konusu görüntü işleme yazılımıyla elde edilen alansal oran değerlerinin hacimsel oran değerlerine eşit olduğu kabul edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre  $\text{SiN2,5}$ ,  $\text{SiN5}$ ,  $\text{SiN10}$  ve  $\text{SiN20}$  numunelerinde kaplama içine nüfuz etmiş  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin hacimsel oranları sırasıyla %15,6, %17,7, %18,2 ve %20 olarak bulunmuştur. Bunun nedeni, kaplamadaki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin konsantrasyonu belirli bir aralıkta arttırıldığında asılı partiküllerin miktarı da artmakta, karıştırma, yüzey yükleri ve foretik etkilerle altlığın yüzeyine taşınan partikül sayısının da buna göre artması ve partiküllerin kaplamaya girme olasılığının da yükselmesine,

kaplamadaki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin hacim oranının da o kadar yüksek olmasına sebep olmaktadır [174].

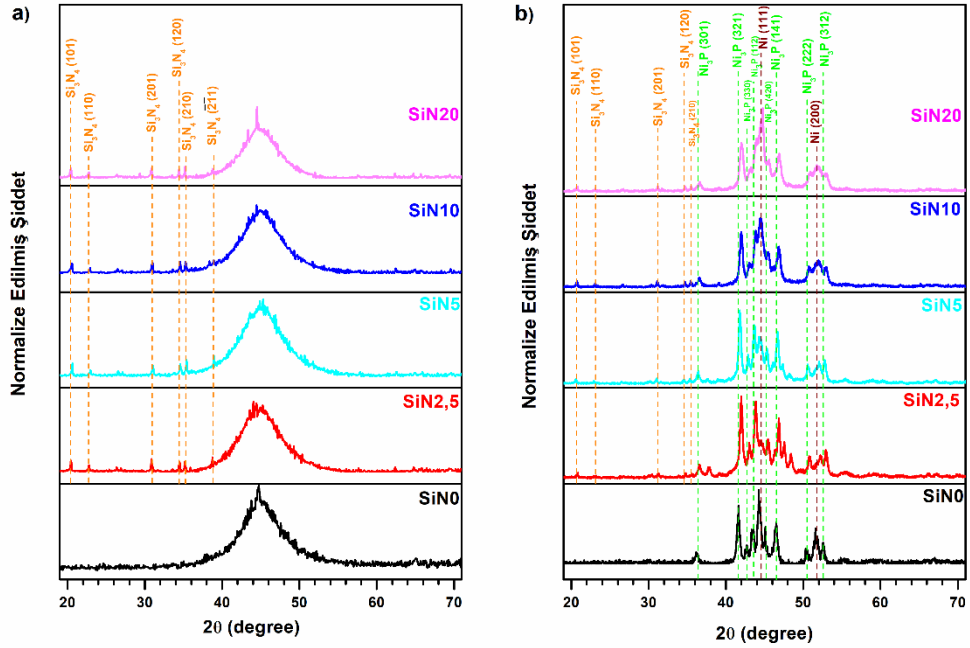
Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kompozit kaplamalara ait ısıtılma işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri Şekil 6.19.'da verilmiştir. Isıtılma işlem öncesi XRD paternlerine baktığımızda, nikel ile ilgili  $44^\circ$ 'de (Şekil 6.19a.) geniş bir pik ve  $20,6^\circ$ ,  $31^\circ$  ve  $35,3^\circ$ 'lerde ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait pikler bulunmaktadır (JCDPS no:01-070-3756).  $44^\circ$ 'de bulunan geniş nikel piki, akımsız kaplamada elde edilen NiBP kaplamaların nanokristalin bir yapıda oluştuğu ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin matrise ilave olmasının yapının kristalinitesi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Aynı zamanda, kaplama banyosunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonunun artmasıyla beraber  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait piklerin şiddetinin arttığı,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonunun artmasıyla beraber Şekil 6.16. ve Şekil 6.18.'de de açık bir şekilde görüldüğü üzere, matris içerisine daha fazla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  girdiğini göstermektedir [175].



Şekil 6.18. Akımsız NiBP kaplamalara ait kesit görüntüleri. a)  $\text{SiN}_0$  ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli kompozit kaplamalara b)  $\text{SiN}_{2,5}$ , c)  $\text{SiN}_5$ , d)  $\text{SiN}_{10}$  ve e)  $\text{SiN}_{20}$ .

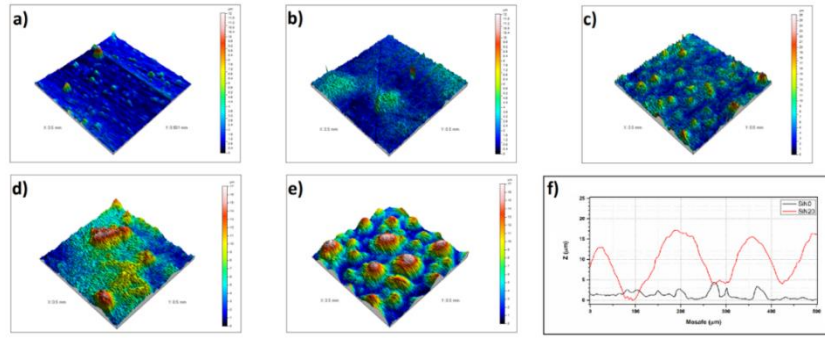
Şekil 6.19b.'de  $400^\circ\text{C}$ 'de argon atmosferi altında ısıtılma işlemine tabi tutulmuş kaplamalara ait XRD paternleri verilmiştir. Isıtılma işlem öncesi nano kristalin bir mikroyapıya sahip olan kaplamalar, ısıtılma işlem sonrasında kristalin bir faza dönmüştür.  $44^\circ$ ,  $52^\circ$  ve  $78^\circ$ 'lerde nikel ile ilgili piklerin yanı sıra,  $\text{Ni}_3\text{P}$  intermetalğine ait yeni pikler ortaya çıkmıştır. Oluşan intermetalik fazlar seramik karakterde olup, kaplamaların mikrosertlik ve aşınma performanslarında önemli bir rol oynamaktadır [176]. Isıtılma işlem

öncesi gözükmekte olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ait  $20,6^\circ$ ,  $31^\circ$  ve  $35,3^\circ$  lerdeki pikler, ısıtıl işlem sonrasında da görülmektedir. Kaplamalara ait ısıtıl işlem sonrası XRD piklerinde,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  miktarının artmasıyla birlikte  $44^\circ$ 'de (111) düzlemindeki nikel pikinin şiddetinin arttığı ve  $43^\circ$ 'ye tekabül eden (112) düzlemine ait  $\text{Ni}_3\text{P}$  pik şiddetinin azaldığı gözükmektedir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyesinin daha fazla nikelin indirgenmesine yardımcı olurken, ikincil olarak biriken P ve B birikimini kısmen baskıladığı söylenebilir [177].



Şekil 6.19. Akımsız NiBP ve farklı konsantrasyonlarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli banyolardan elde edilen numunelere ait a) ısıtıl işlem öncesi ve b) ısıtıl işlem sonrası XRD paternleri.

Kompozit kaplamalarda, genellikle seramik partiküllerin kaplama matrisine ilavesiyle birlikte elde edilen kompozit kaplamaların yüzeyleri partikül takviyesiz halleriyle karşılaştırıldıklarında daha pürüzlüdür. Birçok araştırmacı seramik partikül ilavesiyle kaplamaların metalik parlaklığını kaybettiğini ve yüzey pürüzlülüğün arttığını raporlamışlardır [178,179]. NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamaların üç boyutlu (3D) profilometre görünüşleri Şekil 6.20.'de verilmiştir.



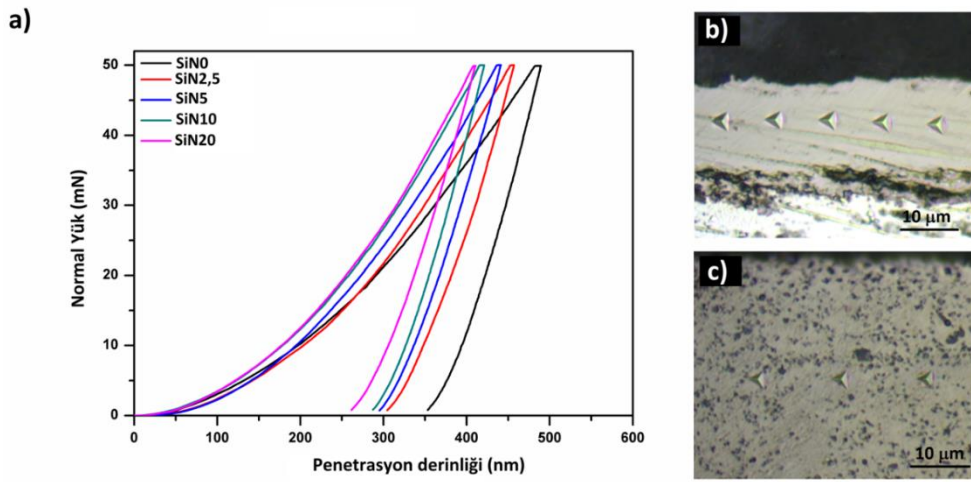
Şekil 6.20. Akımsız NiBP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> numunelerine ait 3D profilometre analizleri: a) SiN0, b) SiN2,5, c) SiN5, d) SiN10 ve f) SiN0 ile SiN20 numunelerine ait karşılaştırmalı 2D yüzey profili.

Şekil 6.20'deki 3D profilometre analizleri her bir numune için 0,5x0,5 mm<sup>2</sup>'lik bir alan taraması ile elde edilmiştir. Takviyesiz NiBP kaplamalar daha az pürüzlü bir yapıya sahip iken Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyesiyle birlikte yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. SiN20 numunesinde yüzey pürüzlülüğünün en yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyesiyle meydana gelen oluşum vadi-tepe benzeri yapı olarak literatürde gösterilmektedir [180,181]. Şekil 6.19f.'de SiN20 ve SiN0 numunelerine ait 2D profilleri verilmiştir. SiN0 numunesinde vadi ile tepe arasındaki mesafe ortalama 2-3 µm iken; SiN20 numunesinde vadi-tepe arasındaki mesafe 10-12 µm'ye çıkmaktadır. Bu farklılığın ortaya çıkma sebebi, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiküllerinin de çekirdeklenme noktası olarak görev yapmasıdır. Kaplama başlangıcında kompozit yapının oluşumuyla birlikte nikel takviye partikülleri üzerinde de çekirdeklenerek XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere yapının büyüme mekanizmasını değiştirmekte (Şekil 6.19.) ve bundan dolayı kaplama tabakasının daha pürüzlü bir şekilde ortaya çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir [182].

Şekil 6.21a.'da akımsız SiN0, SiN2,5, SiN5, SiN10 ve SiN20 numunelerine ait ısıtılmasından sonra kaplamaların kesitlerinden elde edilmiş yük-penetrasyon derinliği (nanoindentasyon) eğrileri verilmiştir. Tablo 6.4.'te de bu numunelere ait sertlik, Young modülü ve H/E oranları verilmiştir. Sertlik değerlerine baktığımızda SiN0 numunesinin sertlik değeri 9,92 GPa iken, NiBP matrisine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviye edilmesiyle sertlik değeri arttığı görülmüştür. SiN2,5, SiN5, SiN10 ve SiN20 numunelerine ait sertlik değerleri de sırasıyla 10,79 GPa, 11,27 GPa, 11,68 GPa ve 11,93 GPa olarak ölçülmüştür.



Takviye elemanı olarak kullanılan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sert malzemelerden olup, kendi başına sertliği ortalama olarak 30 GPa ve elastik modülü ise 270 GPa'dır [183]. NiBP kaplamalara  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyesiyle birlikte kaplamaların sertlik değerleri artmaktadır. Aynı zamanda yüksek Young modülüne sahip olması da plastik deformasyona karşı olan direncinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Kompozit kaplamaların Oliver-Pharr yöntemiyle elde edilen Young's modülleri kaplama banyosunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. SiN2,5 numunesinin Young's modülü 211 GPa olarak ölçülmüşken, SiN20 numunesinin Young modülü ise 225 GPa olarak elde edilmiştir.



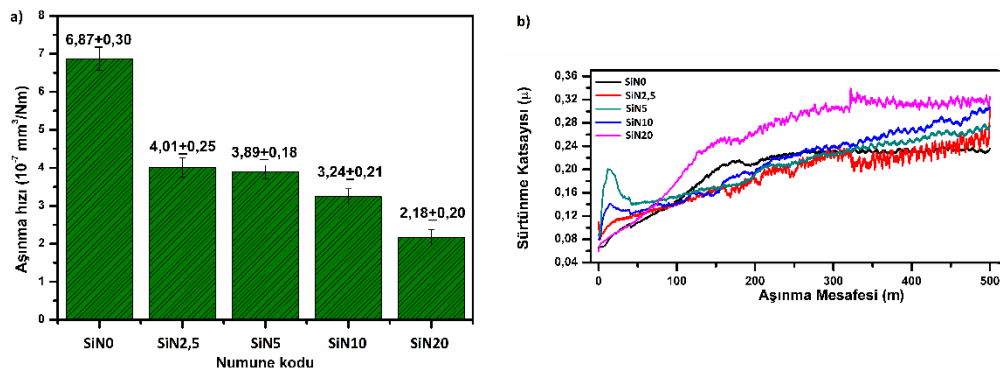
Şekil 6.21. Akımsız  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli NiBP kompozit kaplamaların a) yük-penetrasyon derinliği eğrileri, b) SiN0 ve c) SiN20 nanoindentasyon testleri sonucu meydana gelen izlerin optik görüntüleri.

Şekil 6.21b. ve Şekil 6.21c.'de ise SiN0 ve SiN20 numunelerine ait nanoindentasyon testi sonucu oluşan izlerin optik görüntüleri verilmiştir. Her iki numuneye de maksimum yük olan 50 mN uygulanmış ve SiN20 numunesinde meydana gelen izin SiN0 numunesine göre daha küçük olduğu optik mikroskop görüntüsünde açık bir şekilde görülmektedir. NiBP matrisi içindeki takviye miktarının artmasıyla birlikte kaplamalara ait sertlik ve Young modülü değerleri istikrarlı bir artış göstermektedir. Bu, metal matristeki seramik partikül dispersiyonunun ısıl işlem sırasında tane büyümesi üzerinde inhibe edici bir etki gösterdiği ve böylece sertlikte bir artışa neden olduğu literatürde sunulan sonuçlara tam olarak uygundur [184,185].

Tablo 6.4. Isıl işlem sonrası  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli NiBP kompozit kaplamaların karşılaştırmalı sertlik değerleri, Young modülleri ve H/E oranları.

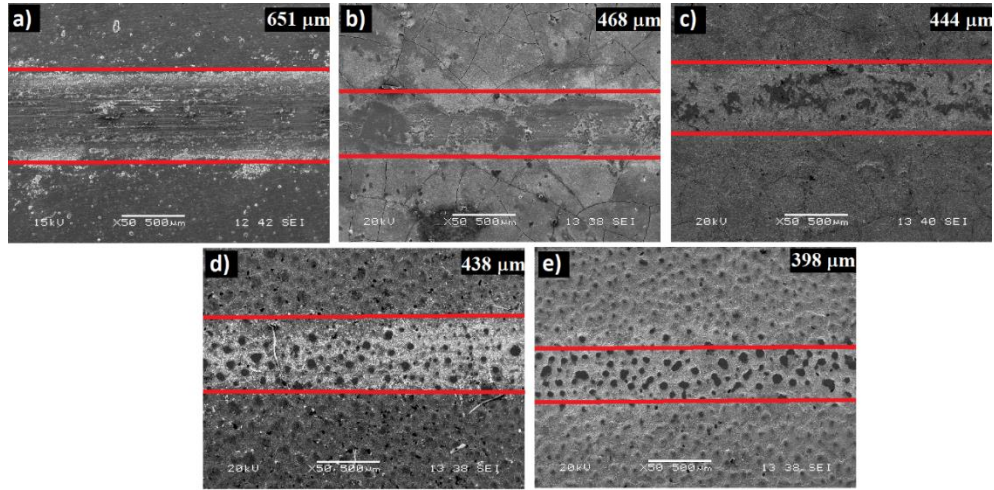
Numune Kodu	Sertlik (H) (GPa)	Sertlik (Hv) (Vickers)	Young modülü (E) (GPa)	H/E oranı
SiN0	9,92	919,46	195,44	0,0508
SiN2,5	10,79	999,27	211,16	0,0511
SiN5	11,27	1043,63	217,96	0,0517
SiN10	11,68	1082,34	221,78	0,0527
SiN20	11,93	1105,31	225,62	0,0529

Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kompozit kaplamalara ait aşınma çalışmaları levha üzerinde bilye yöntemi (ball-on-disk) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 25 cm/sn hız, 500 metre yol şartlarında ve 5N'luk yük altında deneyler gerçekleştirilmiş olup, karşıt malzeme olarak alümina (bilye) kullanılmıştır. Şekil 6.22a. ve Şekil 6.22b.'de takviyesiz NiBP (SiN0) ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyeli NiBP kompozit kaplamaların (SiN2,5, SiN5, SiN10 ve SiN20) sırasıyla aşınma hızı ve sürtünme katsayısı sonuçları verilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikülleri NiBP kompozit kaplamalar içerisinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmüştür (Şekil 6.16. ve Şekil 6.18.). Takviye elemanı olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin düzensiz ve aynı zamanda konveks yapısı aşınma sırasında kompozit kaplamaların gerçek temas alanını azaltarak yapının deformasyon direncinin artması üzerinde destekleyici bir rol oynamaktadır [186]. Kompozit kaplamalardaki sert  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin hacimsel oranı banyo konsantrasyonunda bulunan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  miktarıyla bir artış göstermekte olup kompozit kaplamaların aşınma direncini geliştirebilir [186].



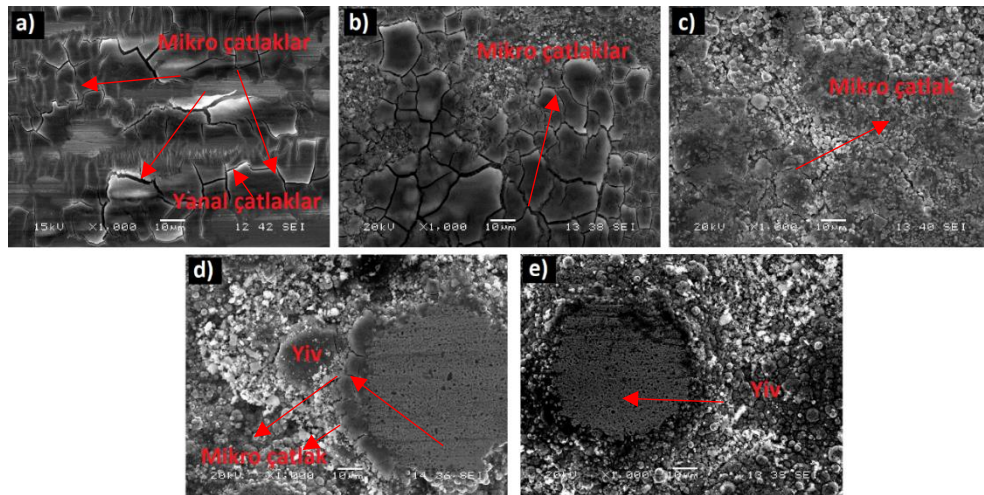
Şekil 6.22. Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamalara ait a) aşınma hızı verileri ve b) sürtünme katsayısı grafikleri.

Şekil 6.22a.'da görüldüğü gibi aşınma hızı,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin matrise girmesi ve matrise giren partikül miktarının artmasıyla azalmıştır [187]. NiBP ( $\text{SiN0}$ ) kaplamanın aşınma hızı  $6,87 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  iken, SiN20 numunesinde  $2,18 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olarak bulunmuştur. Aşınma hızı SiN20 numunesinde, takviyesiz kaplamaya (alaşım kaplama) göre neredeyse 1/3 oranında düşmüştür. Şekil 22b.'de ise aşınma testleri sonucu oluşan sürtünme katsayısı eğrileri verilerinden elde edilen sonuçlara göre; en düşük sürtünme katsayısı partikül takviyesiz NiBP ( $\text{SiN0}$ ) kaplamalara ait olup ortalama olarak 0,22 mertebesindedir. En yüksek sürtünme katsayısı SiN20 numunesine ait olup ortalama sürtünme katsayısı değeri 0,32'dir. Wu ve Grosjean sürtünme katsayısındaki bu artış seramik partiküllerin yüksek sertlik ve abrazif özelliğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir [188]. NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kompozit kaplamaların sertliği, Young modülü ve en önemlisi H/E oranı,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikül konsantrasyonunun artması ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin kaplamadaki düzgün dağılımı ile aşınma oranı hızı büyük ölçüde azalmıştır. Ayrıca  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviye edilmiş kompozit kaplamaların Şekil 6.17.'deki FESEM görüntülerinde de görüldüğü gibi NiBP matrisi ile uyum içinde olması; partiküllerin yapışma mukavemetinin yüksek olduğunu ve bu partiküllerin aşınma sırasında koparak ve topaklanarak aşınmayı olumsuz etkileyecek bir yapıda olmaması aşınma direncini iyileştirmektedir.



Şekil 6.23. Akımsız NiBP kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik partikülleri kullanılarak elde edilen NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamalara ait aşınma iz genişliği; a)  $\text{SiN0}$ , b)  $\text{SiN2,5}$ , c)  $\text{SiN5}$  d)  $\text{SiN10}$  ve e)  $\text{SiN20}$ .

Şekil 6.23.'te akımsız NiBP kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik partikülleri kullanılarak elde edilen NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamalara ait aşınma iz genişliği gözükmemektedir. Takviyesiz NiBP kaplamaya ait aşınma iz genişliği yaklaşık olarak  $651 \mu\text{m}$  bulunmuş olup, banyoya  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eklendiğinde ( $\text{SiN}_{2,5}$ ) iz genişliğinde önemli bir düşüş görülmekte ve yaklaşık olarak  $468 \mu\text{m}$ 'e düşmektedir. Kaplama banyolarında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonu arttıkça iz genişliği azalmaktadır. En düşük iz genişliği ise en yüksek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonunda üretilen  $\text{SiN}_{20}$  numunesinde ise  $398 \mu\text{m}$ 'lik bir aşınma izi genişliği görülmüştür. Şekil 6.24a.'da NiBP kaplamaya ait aşınma yüzeyinden alınan SEM görüntüsünde yüzeyde boyuna ve yanal çatlakların oluşturduğu bir kombinasyondan söz edilebilir. Aşınmaya maruz kalmış yüzeyde plastik deformasyon bölgeleri oluşmuş ve aşınma mekanizması olarak abrazif bir aşınma söz konusudur. Meydana gelen bu mikro ve yanal çatlaklar genellikle birleşmeye meyilli olduklarından malzemenin aşınmasını, ince pulcukların oluşmasına bağlı olarak kötü etkilediği bilinmektedir [122]. Ancak kaplamaya  $\text{Si}_3\text{N}_4$  takviyesiyle birlikte plastik deformasyon bölgesi ve çatlaklar azalmıştır. 10 g/L ve 20 g/L  $\text{Si}_3\text{N}_4$  içeren NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kompozit kaplamanın aşınma bölgesindeki mikro çatlaklar  $\text{SiN}_0$ ,  $\text{SiN}_{2,5}$  ve  $\text{SiN}_5$  numunelerine kıyasla azalmıştır. Bunun sebebi yüzey pürüzlülüğünün artması ve aşınmanın tepe noktalardan iç kısımlara doğru ilerleyememesidir [189].

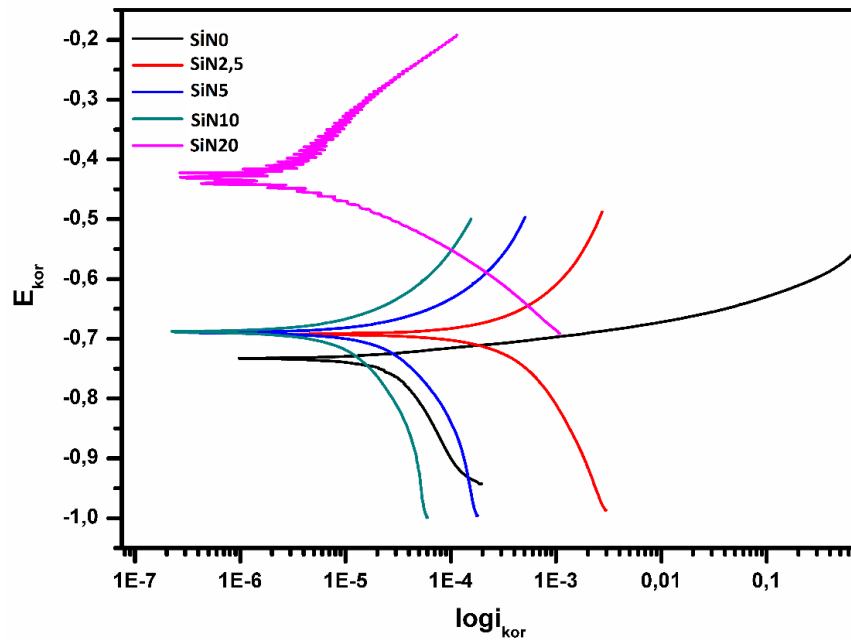


Şekil 6.24. Akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kompozit kaplamalarda aşınma izlerinin yüksek büyütmelelerdeki görüntüleri; a)  $\text{SiN}_0$ , b)  $\text{SiN}_{2,5}$ , c)  $\text{SiN}_5$  d)  $\text{SiN}_{10}$  ve e)  $\text{SiN}_{20}$ .

Şekil 6.22b.'deki sürtünme katsayısı değerleri  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konsantrasyonu artışı ile artarken, aşınma izi genişliği ise azalmaktadır. Sürtünme katsayısının artışının nano

partiküllerin mikroyapıda pürüzlü bir yapı ortaya koymasından kaynaklanmasına karşılık, aşınmaya dirençli özelliği aşınma iz genişliğinin azalmasına neden olmaktadır.

Korozyon testleri oda sıcaklığında ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında, kalomel referans elektroduna karşı açık gerilim potansiyeli değerinin  $\pm 250 \text{ mV}$  aralığında taranmasıyla gerçekleştirilmiş olup elde edilen Tafel eğrileri Şekil 6.24.'te verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilmiş  $E_{\text{kor}}$  ve  $I_{\text{kor}}$  değerleri de Tablo 6.5.'te verilmiştir.



Şekil 6.25. Akımsız NiBP ve NiBP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kaplamaların ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri.

Şekil 6.25. ve Tablo 6.5.'ten de açıkça görüldüğü üzere korozyon değerleri ( $E_{\text{kor}}$  ve  $I_{\text{kor}}$ ) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiküllerinin NiBP matrisine girmesi ve miktarının artmasıyla iyileşmektedir. Tafel ekstrapolasyon eğrilerinde görüldüğü üzere çözünme reaksiyonundan veya herhangi bir pasivasyon durumundan bahsetmek mümkün değildir. Kaplama kalınlığı, porozite, kaplamanın kompozisyonu, tane boyutu, tane yapısı, yüzey özelliği ve homojenliği gibi birçok faktör kaplamanın korozyon direncini etkilemektedir [190]. Akımsız NiBP ve akımsız NiBP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kaplamaların kalınlıkları yaklaşık olarak 23 ila 40  $\mu\text{m}$  arasında değiştiğinden ve kaplamalarda herhangi bir

homojensizlikten bahsetmenin mümkün olmaması hasebiyle kaplama kalınlıklarının ve uniformluğun korozyon üzerinde etkisi düşük gözükmektedir. Akımsız kompozit kaplamaların korozyon direncindeki iyileşme veya azalma partikülün kimyasal kararlılık, korozyona eğilimli metalik alana, kaplamanın mikroyapısal durumuna, metal ve partikül arasındaki ara yüzey boyunca klor iyonlarının difüzyonunu engelleme kabiliyetine bağlıdır [191]. Ayrıca  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikülleri NaCl çözeltisi içerisinde kararlıdır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin metalik matrise ilavesiyle korozyona meyilli metalik alanın azalmasıyla kaplamadaki korozyon eğilimi azalmaktadır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin matris içine homojen olarak dağılması, çatlakların bulunmaması ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerinin kaplama matrisi boyunca iyi bir şekilde gömülmesi ve klor iyonlarının difüzyonunu engellemesi gibi birçok sebepten dolayı en iyi korozyon direnci en yüksek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikül konsantrasyonuna sahip SiN20 numunesinde görülmektedir.

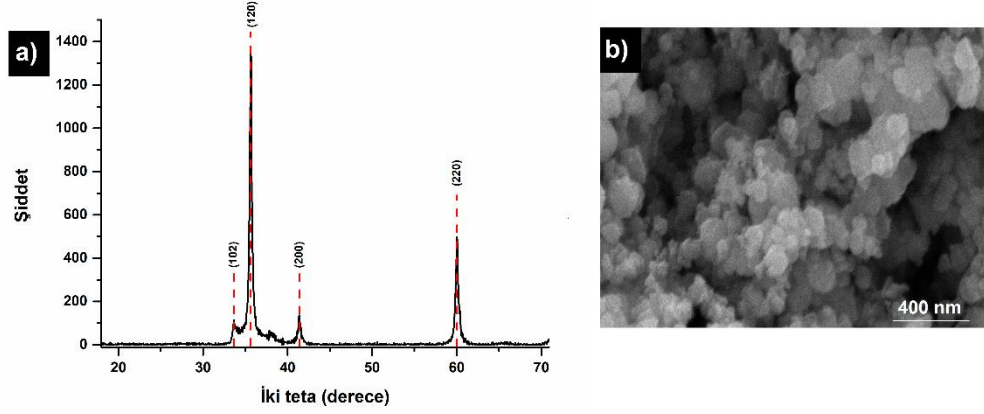
Tablo 6.5. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon deneyine tabi tutulmuş akımsız NiBP ve NiBP- $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplamaların Tafel ekstrapolasyon eğrilerinden elde edilen sonuçları

Numune Kodu	$E_{kor}$ (mV SCE)	$I_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
SiN0	-733	85,19
SiN2,5	-690	88,2
SiN5	-688	34,8
SiN10	-649	16,10
SiN20	-431	1,24

### 6.3. SiC Takviyeli Kompozit NiBP Kaplamaların Morfolojik, Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

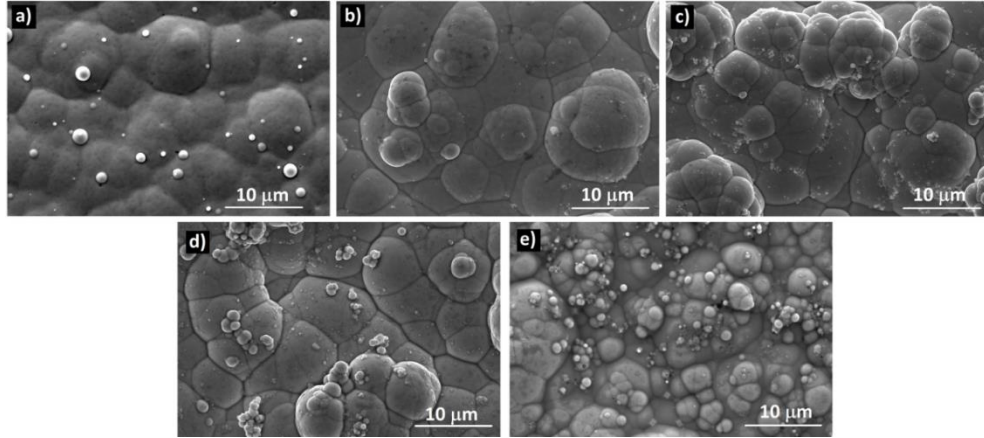
Akımsız NiBP kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda SiC kullanılarak elde edilen numunelerin mikroyapısal, mekanik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Kaplamaları elde etmek için kullanılan banyo bileşenleri, çalışma koşulları ve numune kodları Deneysel Çalışmalar bölümünde Tablo 5.4.'te geniş bir şekilde verilmiştir. Kompozit NiBP kaplamalarda takviye elemanı olarak SiC partikülü kullanılmasını başlıca sebepleri yüksek sertliği ve elastik modülünün yanı sıra yüksek kimyasal

kararlılığıdır [192]. Çalışmalarda kaplama banyolarında kullanılan en düşük SiC konsantrasyonu 2,5 g/L iken en yüksek konsantrasyon ise 20 g/L olarak seçilmiştir.



Şekil 6.26. Ticari olarak satın alınan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarının; a) XRD paterni ve FESEM görüntüsü.

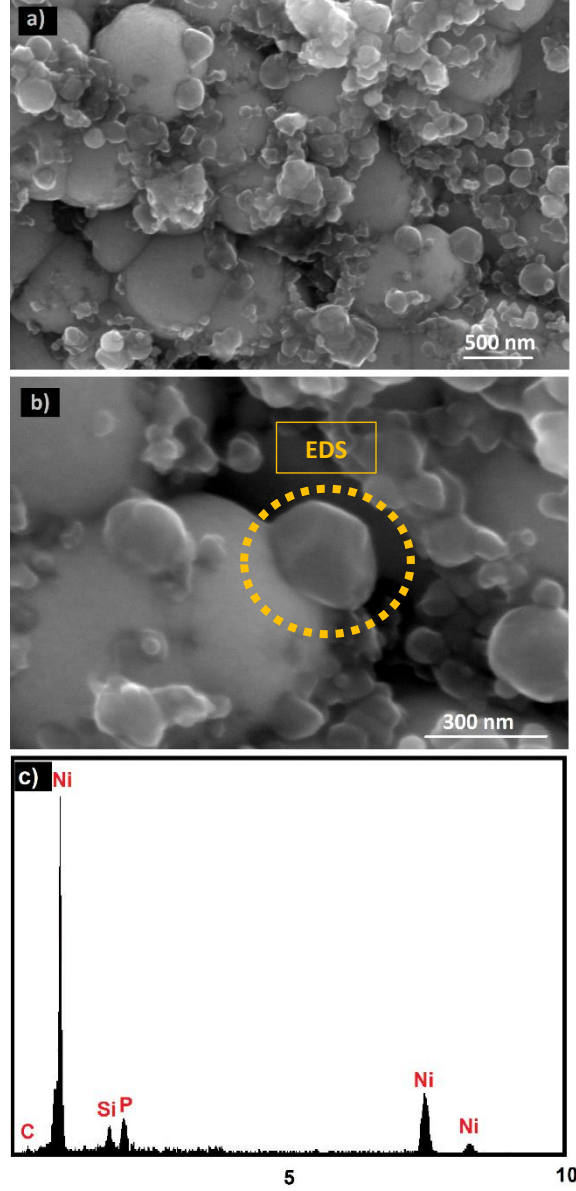
Şekil 6.26'da NiBP-SiC kompozit kaplamalarda takviye elemanı olarak kullanılan SiC tozlarının (Merck, CAS numarası: 409-21-2) XRD paterni ve FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.26a.'da verilen SiC tozunun XRD paternine baktığımızda herhangi bir empürite faz bulunmamaktadır. Ayrıca SiC partiküllerinin ortalama tane boyutu da 100 nm'den küçük olduğu Şekil 6.26b.'deki FESEM resimlerinden görülmektedir.



Şekil 6.27. Akımsız NiBP ve SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamalara ait içyapı görüntüleri; a) SiC0, b) SiC2,5, c) SiC5, d) SiC10 ve e) SiC20.

Şekil 6.27.'de takviyesiz NiBP kaplamalar ile 2,5 g/L, 5 g/L, 10 g/L ve 20 g/L SiC konsantrasyonlarında elde edilmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Tüm numunelerde NiBP matrisi nodüler bir yapıda kaplanmıştır. Şekilden de açıkça

görüldüğü üzere SiC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte nodüllerin boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Bu durum SiC nanopartiküllerinin NiBP birikimi için daha fazla çekirdeklenme alanı sağlayabileceği veya NiBP tabakasının yanal büyümesini sınırlayabileceği şeklinde yorumlanmaktadır [84].



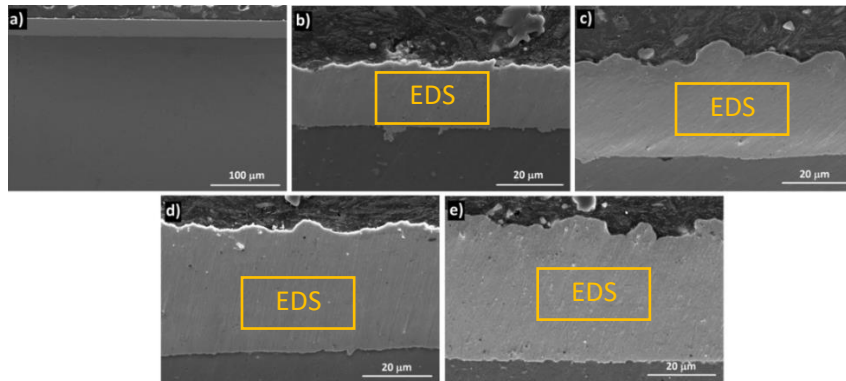
Şekil 6.28. SiC20 numunesine ait a) ve b) yüksek büyütme FESEM görüntüleri ve c) işaretlenmiş bölgenin EDS analizi.

Şekil 6.28a. ve Şekil 6.28b.'de yüksek büyütme FESEM görüntüleri verilmiştir. Yüksek büyütme FESEM görüntülerinde NiBP taneleri içerisine gömülmüş SiC partikülleri gözükmemektedir. Seçili alanın EDS analizinde ise

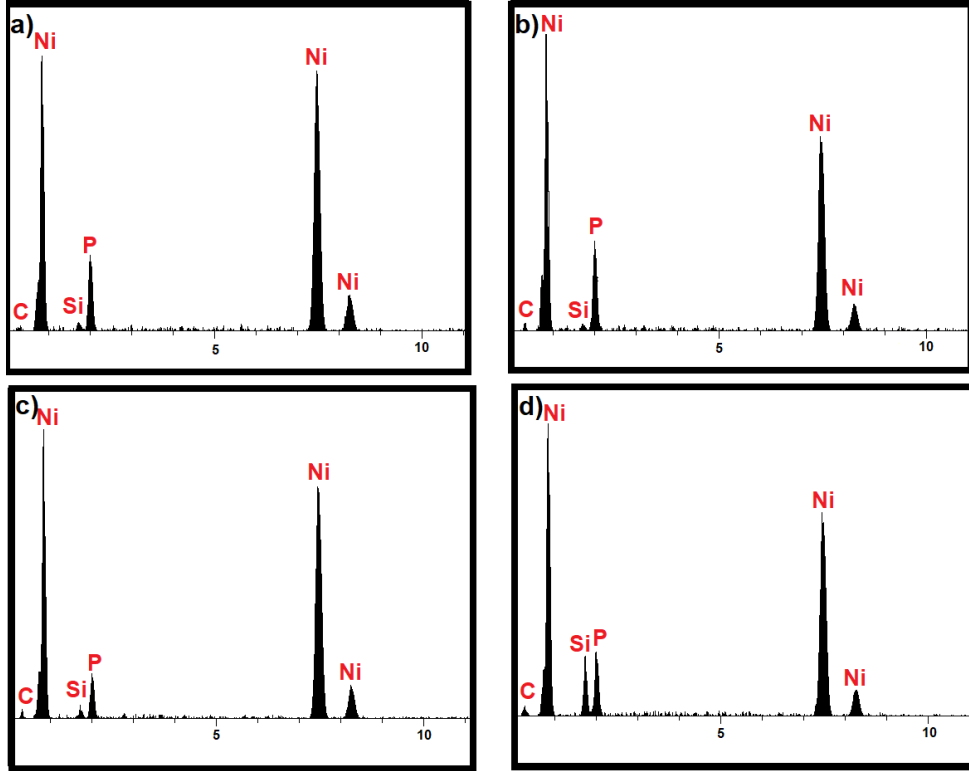


Si ve C elementleri görülmekte olup matris içine gömülü partiküllerin SiC olduğu kanıtlanmaktadır. Kaplama banyosunda yüksek konsantrasyonlarda bile SiC partiküllerinin NiBP yapısı içerisinde homojen olarak dağıldığını ve ana matris ile iyi bir uyum gösterdiği anlaşılmaktadır. Takviye elemanın bu denli matris ile güçlü bağlarının olması matrise bir yük geldiğinde onu takviye elemanına transferini iyileştirmektedir [171]. Bu da kaplamanın sertliği ve aşınma direncinde olumlu etkiler göstermesini sağlamaktadır.

NiBP-SiC kompozit kaplamalara ait kesit görüntüleri Şekil 6.29.'da verilmiştir. SiC partiküllerinin boyutunun küçük olmasından dolayı kesit görüntülerinde SiC partikülleri net biçimde görülmemektedir. Kompozit kaplamalara ait kesit görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere, akımsız kaplama banyosundaki SiC konsantrasyonu artmasıyla birlikte kaplama kalınlığı artmaktadır. Takviyesiz NiBP kaplamanın (SiC0) kalınlığı yaklaşık olarak 23,4  $\mu\text{m}$  civarındayken; SiC20 numunesinin kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 43  $\mu\text{m}$ 'dir. Bu durumum SiC tozlarının belirli bir hacim kaplamasının yanı sıra aynı zamanda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partikülleri takviye edildiğinde de olduğu gibi (Şekil 6.18.) SiC tozlarının nano boyutta olmasından dolayı oluşan yüksek yüzey alanı, yüksek yüzey enerjisi ve aktivitesinden dolayı NiBP çekirdekleri için daha fazla alan oluşturması kaplama hızını arttırmasıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca SiC0 ve SiC20 numunelerinin kesit görüntülerinin yüzey kısımlarını da karşılaştırdığımızda; SiC20 numunesinin SiC0 numunesine göre yüzey pürüzlülüğünü arttıran bükülmelerin ve kraterlerin oluşumu net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.29. Akımsız NiBP-SiC numunelerine ait kesit görüntüleri; a) SiC0, b) SiC2,5, c) SiC5, d) SiC10 ve e) SiC20.

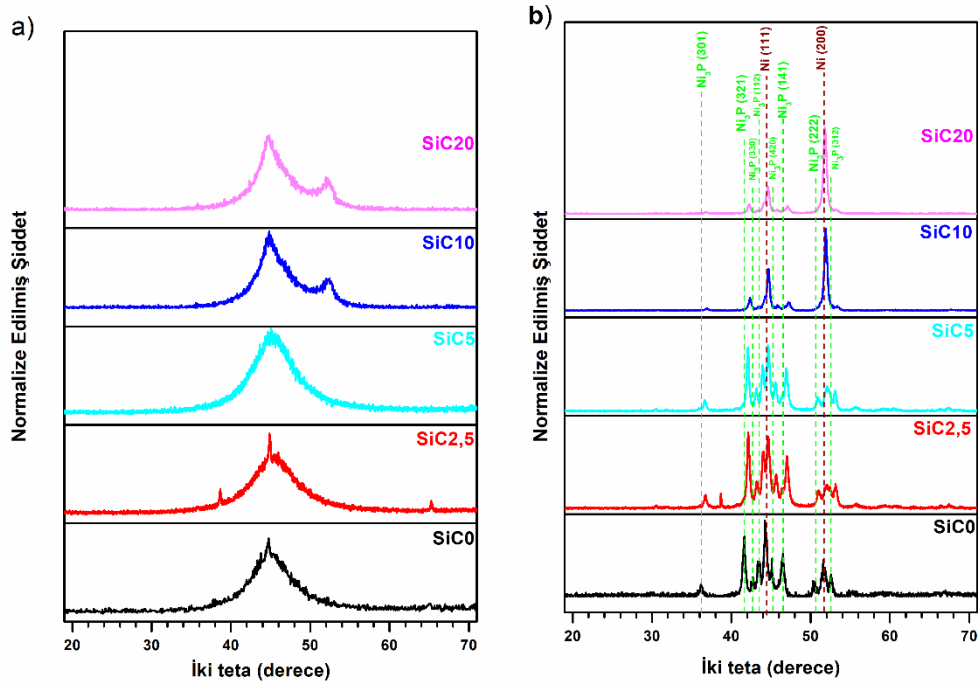


Şekil 6.30. NiBP-SiC kompozit kaplamalara ait ve kesit görüntülerinde işaretlenmiş bölgelerden alınan EDS analizleri; a) SiC2,5, b) SiC5, c) SiC10 ve d) SiC20.

Şekil 6.30.'da NiBP-SiC kompozit kaplamalara ait kesit görüntülerinde (Şekil 6.29.) işaretlenmiş alanlardan elde edilen EDS analizleri verilmiştir. Kompozit kaplamaların kesit görüntülerinde SiC partikülleri küçük boyutlarda (<100 nm) olmasından mütevellit görülmemektedir. Ancak kompozit kaplamaların kesit görüntülerinden alınan EDS sonuçları SiC partiküllerinin NiBP kaplamalara nüfuz ettiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca kompozit kaplamalarda kaplama banyosunda kullanılan SiC partikül konsantrasyonunun artması ile birlikte Si ve C elementlerinin şiddetlerinin ve miktarlarının arttığı da EDS analizlerinden görülmektedir. Bu durum kaplama banyosunda SiC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kaplamaya takviye olan SiC miktarının da arttığını göstermektedir.

Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kompozit kaplamalara ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD paternleri Şekil 6.31.'de verilmiştir. Şekil 6.31a.'daki ısıl işlem öncesi X-ray paternlerine baktığımızda, SiC0, SiC2,5 ve SiC5 numunelerinde nikelin (111) düzlemine ait  $44^\circ$ 'da geniş bir pik oluştuğunu ancak takviye elemanı olan SiC partiküllerinin kaplama banyosundaki konsantrasyonu arttığında SiC10 ve SiC20

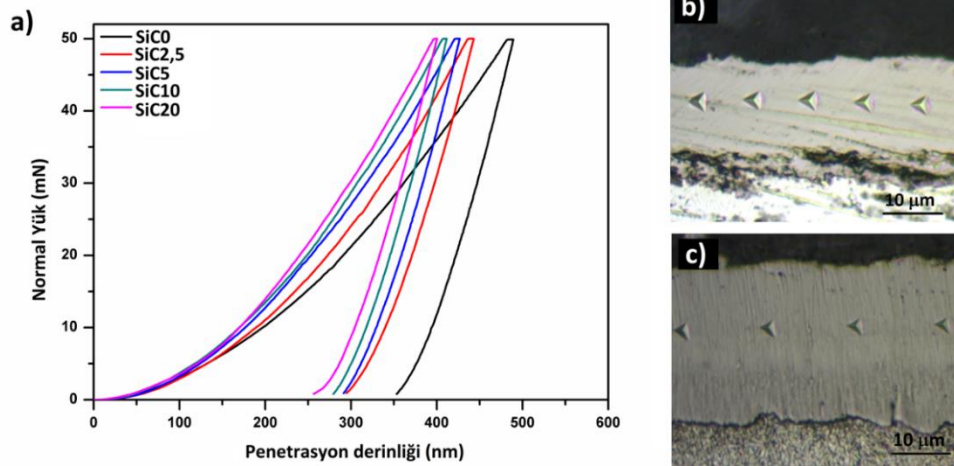
numunelerinde  $44^\circ$  geniş pikinin yanı sıra  $52^\circ$ 'de nikelin (200) düzlemine ait yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Bu durum SiC konsantrasyonunun artmasıyla NiBP tanelerinin büyüme morfolojisinin değiştiğini göstermektedir.  $44^\circ$  ve  $52^\circ$ 'de bulunan geniş nikel pikleri, akımsız kaplamada elde edilen NiBP kaplamaların nanokristalin bir yapıda olduğu ve ısıl işlem öncesi yapının nanokristalin yapıdan kristalin yapıya değişime uğramadığını göstermektedir. Ayrıca takviye elemanı olarak seçilen SiC partiküllerinin hacimsel olarak NiBP yapısı içerisinde %10'dan daha az olmasından dolayı XRD paternlerinde SiC'ye ait herhangi bir pik görülmektedir. Ancak Şekil 6.29.'deki kesit görüntüleri ve Şekil6.30.'daki EDS analizlerinden de partikül konsantrasyonunun artmasıyla kaplama içine nüfuz eden SiC partiküller miktarının arttığını bize kanıtlamaktadır.



Şekil 6.31. Akımsız NiBP ve farklı konsantrasyonlarda SiC takviyeli banyolardan elde edilen numunelere ait a) ısıl işlem öncesi ve b) ısıl işlem sonrası XRD paternleri.

Şekil 6.31b.'de  $400^\circ\text{C}$ 'de oksijenden arındırılmış ve argon atmosferi altında ısıl işlem prosesine tabi tutulmuş NiBP ve SiC takviyeli NiBP kaplamalara ait XRD paternleri gösterilmektedir. Isıl işlem öncesi nanokristalin bir mikroyapıya sahip olan kaplamalar, ısıl işlem sonrasında tamamiyle kristalin bir yapıya dönüşmüştür.  $44^\circ$ ,  $52^\circ$  ve  $78^\circ$ 'lerde nikelin ait piklerin yanı sıra,  $\text{Ni}_3\text{P}$  intermetalğine ait yeni pikler ortaya

çıkıştır. 5 g/L'ye kadar SiC partikül konsantrasyonuna sahip kaplama çalışmaları ile takviyesiz elde edilen NiBP kaplamaların XRD paternlerinde büyük bir değişim söz konusu değildir. Ancak SiC partikül konsantrasyonu 10 g/L ve 20 g/L kullanıldığında, XRD paternlerinde bir değişiklik meydana gelmiştir. İntermetalik faz olan Ni<sub>3</sub>P çökeltilerinin şiddetlerinin düşmesinin yanı sıra NiBP katı ergiyeğinin de büyüme morfolojisi tamamiyle değişmektedir. SiC0 numunesinde NiBP katı ergiyeğinin 44°'ye denk gelen (111) düzlem ana en yüksek şiddete sahipken, SiC10 ve SiC20 numunelerinde 52°'ye denk gelen (200) düzlemi en yüksek şiddete sahiptir. NiBP matrisine farklı miktarlarda SiC partiküllerinin takviye edilmesi, biriken NiBP matrisinin çekirdeklenme ve büyüme kinetiklerini değiştirmesiyle sonuçlanmaktadır. Bu değişikliğin NiBP kafesini distorsiyona uğrattığı ve dolayısıyla matris sertliğinde artışa neden olduğu literatürde ifade edilmektedir [193].



Şekil 6.32. Akımsız SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamaların a) yük-penetrasyon derinliği eğrileri, b) SiC0 ve c) SiC20 nanoindentasyon testleri sonucu meydana gelen izlerin optik görüntüleri.

Şekil 6.32a.'da akımsız SiC0, SiC2,5, SiC5, SiC10 ve SiC20 numunelerine ait ısıl işlem sonrasında kaplamaların kesitlerinden elde edilmiş yük-penetrasyon derinliği (nanoindentasyon) eğrileri verilmiştir. Tablo 6.6.'da ise bu numunelere ait sertlik, Young modülü ve H/E oranları verilmiştir. Sertlik değerlerine baktığımızda SiN0 numunesinin sertlik değeri 9,92 GPa iken, NiBP matrisine SiC takviye edilmesiyle sertlik değeri arttığı görülmüştür. SiC2,5, SiC5, SiC10 ve SiC20 numunelerine ait sertlik değerleri de sırasıyla 10,81 GPa, 11,45 GPa, 11,71 GPa ve 12,02 GPa olarak ölçülmüştür. Ayrıca SiC takviyeli kompozit kaplamaların H/E oranları Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyeli

kompozit kaplamaların H/E oranlarına göre daha düşüktür. Bu da SiC takviyeli kompozit kaplamaların Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyeli kompozit kaplamalara göre daha düşük aşınma direnci göstermesine işaretir. Ancak SiC takviyeli kompozit kaplamaların H/E oranlarını kendi aralarında karşılaştırdığımızda SiC<sub>2,5</sub> numunesinin H/E oranı 0,0509 iken SiC<sub>20</sub> numunesinin H/E oranı 0,0516'dır. Yani kaplama banyosunda SiC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte H/E oranlarında kısmi bir artış meydana geldiği ve bu artışın da aşınma direnci üzerinde biraz daha olumlu etkiler göstermesi muhtemeldir.

Tablo 6.6. Isıl işlem sonrası SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamaların karşılaştırmalı sertlik değerleri, Young modülleri ve H/E oranları.

Numune Kodu	Sertlik (H) (GPa)	Sertlik (Hv) (Vickers)	Young modülü (E) (GPa)	H/E oranı
SiC0	9,92	919,46	195,44	0,0508
SiC <sub>2,5</sub>	10,81	1001,22	212,39	0,0509
SiC <sub>5</sub>	11,45	1060,95	224,19	0,0511
SiC <sub>10</sub>	11,71	1084,66	227,86	0,0514
SiC <sub>20</sub>	12,02	1113,28	232,97	0,0516

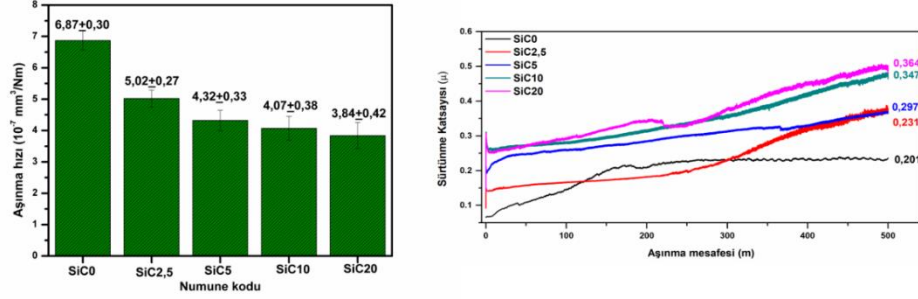
Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kompozit kaplamalara ait aşınma çalışmaları NiBP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kaplamalar ile aynı şartlarda levha üzerinde bilye yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 25 cm/sn hız, 500 metre yol şartlarında ve 5N'luk yük altında deneyler gerçekleştirilmiş olup, karşıt malzeme olarak alümina (bilye) kullanılmıştır. Şekil 6.33a. ve Şekil 6.33b.'de takviyesiz NiBP (SiC<sub>0</sub>) ve SiC takviyeli NiBP kompozit kaplamaların aşınma hızı grafiği ve sürtünme katsayısı sonuçları verilmiştir. SiC gibi sert seramik partiküllerinin takviyesiyle birlikte genellikle kaplamaların aşınma dirençlerinde bir artış gözlemlenmektedir [194]. SiC takviyeli kompozit kaplamalarda kaplama banyosunda bulunan SiC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte hacimsel olarak SiC oranı artmakta ve aynı zamanda NiBP latisinin distorsiyona uğraması aşınma direncini iyileştirmektedir [195].

NiBP kaplamalara SiC takviyesiyle birlikte kaplamaların sertlik değerlerinin ve Young modüllerinin arttığı Tablo 6.6.'da açık bir şekilde görülmektedir. SiC<sub>2,5</sub> numunesinin

Young modülü 212,39 GPa olarak ölçülmüşken, kaplama banyosunda SiC konsantrasyonunun 20 g/L'ye arttırılmasıyla birlikte SiC20 numunesinde Young modülü değeri 232,97 GPa'a yükselmiştir. Şekil 6.32b. ve Şekil 6.32c.'de ise SiC0 ve SiC20 numunelerine ait nanoindentasyon testi sonucu meydana gelmiş izlerin optik görüntüleri verilmiştir. Her iki numuneye de maksimum yük olan 50 mN uygulanmış ve SiC20 numunesinden meydana gelen batma izlerinin takviyesiz NiBP (SiC0) numunesine göre daha küçük meydana geldiği Şekil 6.32b. ve Şekil 6.32c.'de net bir şekilde görülmektedir. NiBP matrisi içindeki takviye miktarının artmasıyla birlikte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyeli kompozit NiBP kaplamalarda da görüldüğü gibi (bkz. Tablo 6.4.) kaplamalara ait sertlik ve Young modülü değerlerinde bir artış meydana gelmektedir. SiC<sub>2,5</sub> numunesinin sertlik değeri SiC0 numunesine göre yaklaşık olarak %8,89 daha yüksek iken; SiC10 numunesi %17,95 ve SiC20 numunesi ise %21,08 daha yüksektir. Bu durum kaplama banyosunda 10 g/L ve 20 g/L SiC kullanılması ile büyüme morfolojisinin değişimi ve NiBP yapısını distorsiyona uğratarak sertliğin artmasına sebep olmasından dolayıdır [196].

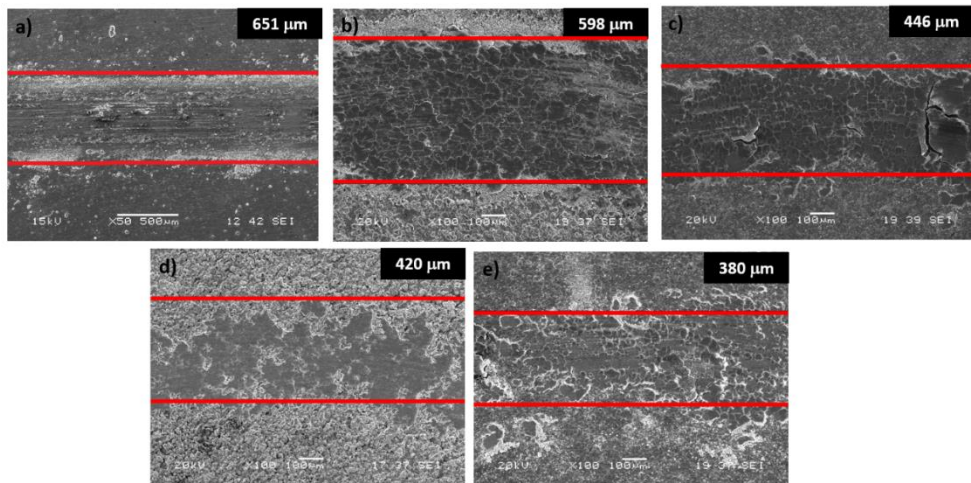
Şekil 6.33a.'da görüldüğü gibi SiC partiküllerinin matrise girmesi ve matrise giren partikül miktarının artmasıyla aşınma hızı azalmıştır. Ancak SiC takviyeli kompozit kaplamaların Şekil 6.22.'de verilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> takviyeli NiBP kompozit kaplamalara göre daha yüksek aşınma hızlarına sahip olduğu görülmektedir. Saf NiBP (SiN0) kaplamanın aşınma hızı  $6,87 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm bulunmuşken, SiC20 numunesinde  $3,84 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm bulunmuştur. Aşınma hızı SiC20 numunesinde, takviyesiz kaplamaya (alaşım kaplama) göre neredeyse ik kat oranda düşüş göstermiştir. Şekil 32b.'de ise aşınma testleri sonucu oluşan sürtünme katsayısı eğrileri verilerinden elde edilen sonuçlara göre; en düşük sürtünme katsayısı partikül takviyesiz NiBP (SiC0) kaplamalara ait olup ortalama olarak 0,22 mertebesindedir. En yüksek sürtünme katsayısı 20 g/L SiC partikül konsantrasyonundan elde edilen SiC20 numunesine ait olup ortalama sürtünme katsayısı değeri 0,364'dür. Grosjean ve arkadaşları SiC takviyeli nikel kompozit kaplamaların aşınma testleri sonucunda SiC takviyeli nikelin saf nikel kaplamalara nazaran daha yüksek sürtünme katsayısı göstermesini SiC partiküllerin yüksek sertliği ve abrazif özelliğinden dolayı gerçekleştirdiğini dile getirmiştir [197]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda da Şekil 6.33b.'den de

açıkça görüldüğü üzere SiC partikül miktarı arttıkça kaplamaların sürtünme katsayısında gözle görülür bir artış meydana gelmektedir.



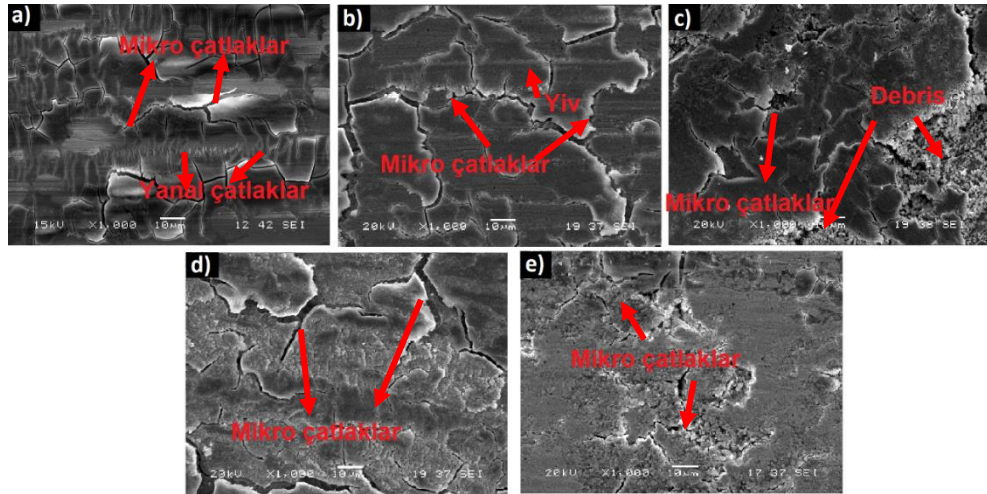
Şekil 6.33. Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kaplamalara ait a) aşınma hızı verileri ve b) sürtünme katsayısı grafikleri.

Şekil 6.34.'te akımsız farklı konsantrasyonlarda SiC ihtiva eden banyolardan üretilmiş kaplamaların aşınma testleri sonucunda yüzeylerinde meydana gelen aşınma iz genişlikleri verilmiştir. Takviyesiz NiBP kaplamaların (SiC0) aşınma iz genişliği yaklaşık olarak  $651 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüş iken; kaplama banyosuna 2,5 g/L konsantrasyon (SiC2,5) gibi düşük miktarlarda SiC ilave edilmesiyle birlikte bu aşınma izi  $598 \mu\text{m}$ 'ye düşmektedir. Özellikle sertliği ve H/E oranının büyük ölçüde arttığı SiC10 ve SiC20 numunelerinde aşınma testleri sonucu meydana gelen aşınma izleri gözle görülür bir oranda düşmekte olup sırasıyla  $420 \mu\text{m}$  ve  $380 \mu\text{m}$  mertebelerine kadar düştüğü görülmektedir.



Şekil 6.34. Akımsız NiBP kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda SiC seramik partikülleri kullanılarak elde edilen NiBP ve NiBP-SiC kaplamalara ait aşınma iz genişliği; a) SiC0, b) SiC2,5, c) SiC5 d) SiC10 ve e) SiC20.

Şekil 6.35a.'da NiBP kaplamaya ait tribolojik görüntüde yüzeyde boyuna ve yanıl çatlakların oluşturduğu bir kombinasyondan söz edilebilir. Aşınmaya maruz kalmış yüzeyde plastik deformasyon bölgeleri oluşmuş ve aşınma mekanizması olarak abrazif bir aşınma söz konusudur. Meydana gelen bu mikro ve yanıl çatlaklar genellikle birleşmeye meyilli olduklarından malzemenin aşınmasına ince pulcukların oluşmasına bağlı olarak kötü etkilediği bilinmektedir [122]. SiC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte plastik deformasyon bölgelerinin azaldığı ve delaminasyondan kaynaklanan aşınma mekanizmasının dominant bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Kaplama banyosundaki partikül miktarı 5 g/L'ye ulaştığından (SiC5) yüzey sertliğinin artmasıyla birlikte daha az deformasyon sertleşmesine yol açmaktadır. Aşınma mekanizması, kaplama yüzeylerindeki küçük oluklar ile kanıtlandığı gibi, abrazif aşınmadan adhezif aşınmaya geçtiği görülmektedir. SiC20 numunesinin yüksek büyütmelerdeki aşınma izlerine baktığımızda mikro çatlakların azaldığı ve yüzeyin daha pürüzsüz bir hale geldiği görülmektedir. Yüzey çatlaklarının oluşumları, aşınmış yüzeye bulaşan aşınma ürününün ve daha sonra aşınmanın delaminasyon tipinde gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

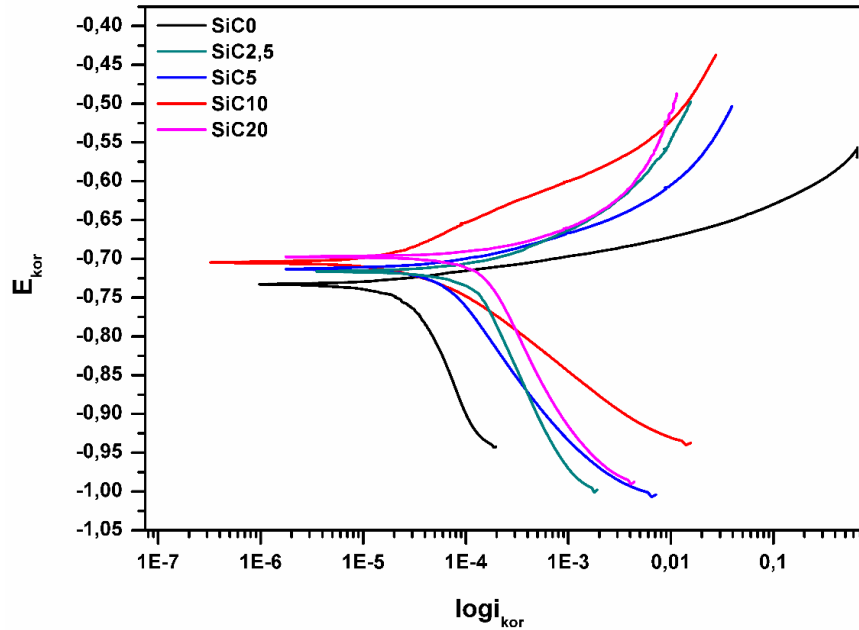


Şekil 6.35. Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kompozit kaplamalarda aşınma izlerinin yüksek büyütmelerdeki görüntüleri; a) SiC0, b) SiC2,5, c) SiC5 d) SiC10 ve e) SiC20.

Şekil 6.36.'da oda sıcaklığında ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında gerçekleştirilen gösterilen Tafel testleri verilmiştir. Tafel ekstrapolasyon testlerinde referans elektrot olarak kalomel referans elektrodu kullanılmış ve testler açık gerilim potansiyeli değerinin  $\pm 250 \text{ mV}$  aralığında



taranmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu eğrilerden elde edilmiş E<sub>kor</sub> ve I<sub>kor</sub> değerleri de Tablo 6.7.'de verilmiştir. Kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda SiC partikülleri kullanılarak elde edilen numunelerde, SiC konsantrasyonu 10 g/L'ye kadar arttığında polarizasyon eğrilerini daha pozitif potansiyellere ve daha düşük akım yoğunluklarına doğru kaydığı görülmektedir. Ancak, bu değişiklikler SiC içeriği ile doğrusal bir eğilim izlememiştir. Kaplama banyosunda SiC konsantrasyonu 20 g/L'ye ulaştığında korozyon akımı ile korozyon potansiyelinde bir yükselme meydana gelmiştir. Fakat SiC20 numunesinin korozyon potansiyeli SiC0 numunesine göre daha pozitif değerlerde olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi olarak yüzeyde biriken SiC miktarı çok yüksek miktarlara ulaştığında, özellikle tane sınırlarında NiBP matris ile SiC arasında meydana gelen mikro galvanik hücreler SiC20 numunesinin SiC10 numunesine göre daha az korozyon direnci göstermesine neden olmuş olabilir [198]. Bu sonuçlar ayrıca kompozit kaplamaların NiP kaplamadan daha iyi korozyon direnci gösterdiğini ortaya koymaktadır. En düşük korozyon akımı yoğunluğu, 10 g/L SiC partikülü içeren SiC10 numunesine aittir.



Şekil 6.36. Akımsız NiBP ve NiBP-SiC kaplamaların ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri.

Tablo 6.7. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon deneyine tabi tutulmuş akımsız NiBP ve NiBP-SiC kaplamaların Tafel ekstrapolasyon eğrilerinden elde edilen sonuçları.

<b>Numune Kodu</b>	<b><math>E_{kor}</math> (mV SCE)</b>	<b><math>I_{kor}</math> (<math>\mu\text{A cm}^{-2}</math>)</b>
<b>SiC0</b>	-733	85,19
<b>SiC2,5</b>	-698	74,15
<b>SiC5</b>	-691	68,54
<b>SiC10</b>	-683	52,71
<b>SiC20</b>	-677	154,21

## BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması ile bor ve fosforlu farklı iki indirgeyici ajanının bir arada kullanılmasıyla bor ve fosforun nikel ile birlikte eş zamanlı indirgenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda indirgeyici ajanlar olarak sodyum hipofosfit ve DMAB kullanılmıştır. Kullanılan kaplama banyosu ile birlikte ağı. %0,3 B ve ağı. %3,1 P içeren nikel esaslı çoklu alaşım kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların elektrokimyasal olarak oluşum mekanizmalarının yanı sıra, termal özellikleri, mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca karşılaştırmalı olarak NiP, NiB ve NiBP kaplamaların mikroyapısal özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiş olup özellikle NiBP çoklu alaşım kaplamaların NiP ve NiB kaplamalara göre tribolojik olarak üstünlükleri göz önüne serilmiştir. Isıl işlemin akımsız NiBP kaplamalar üzerine etkisi de incelenmiş olup, ısıl işlem öncesi 5,76 GPa sertliği sahipken, bir saat 400 °C'de inert bir atmosferde ısıl işleme maruz bırakılmış NiBP kaplamaların sertliği 9,92 GPa'a yükselmiştir.

Ayrıca çoklu alaşım sistemi olan akımsız NiBP kaplamalara Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC gibi farklı konsantrasyonlarındaki ilavelerin etkileri incelenmiş olup, mekanik, korozyon ve tribolojik özellikleri karşılaştırılmıştır. Seramik partikül takviyelerinin akımsız NiBP kaplamaların mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur. Kaplama banyolarında kullanılan tüm seramik takviye konsantrasyonları arasında en yüksek sertlik değeri 20 g/L SiC konsantrasyonunda üretilmiş SiC20 kodlu numunede ulaşılmasına rağmen; en iyi tribolojik özellikler 11,93 GPa sertliğe sahip 20 g/L Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramik partikül konsantrasyonunda üretilmiş SiN20 numunesinde elde edilmiştir. Bu da bize sertliğin aşınma üzerinde tek bir etmen olmadığını, elastik modülün, partikül boyutunun ve yapısının ve en önemlisi sertlik ve elastik modül arasındaki oranın önemini göz önüne sermektedir. SiC20 ve SiN20 numunelerinin sırasıyla H/E oranlarına 0,0516 ve 0,0519 olduğu ve aşınma hızlarının da  $3,87 \times 10^{-7}$

$\text{mm}^3/\text{Nm}$  ve  $2,18 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olarak bulunmuştur. Bu durumda H/E oranlarının aşınma üzerine etkisinin önemli olduğunu sonucu çıkmaktadır. Ayrıca korozyon dirençlerine de baktığımızda en iyi korozyon direncinin  $-431 \text{ mV}$  ve  $1,24 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$   $E_{\text{kor}}$  ve  $I_{\text{kor}}$  değerlerine sahip SiN20 numunesine ait olduğu bulunmuştur.

Bu tez kapsamını dışında endüstrinin ve teknolojinin gereksinimleri doğrultusunda akımsız kaplamalar ve özellikle NiBP matris üzerine birçok farklı çalışma yapılabilir. Özellikle gelecekte akımsız nikel kaplamalı yeni alaşımlar yeni faydalar ve özellikler sağlayabilir. Bazı uygulamalar için kalın ve çevre dostu kaplamalar gerektiren alüminyum ve magnezyum gibi kaplanması zor altlıkların kaplamasının iyileştirilmesi, kimyasal kullanımının ve maliyetin düşürülmesi için çalışmalara zaman harcanmalıdır. Ayrıca banyodan maksimum verim alınması da önemlidir. Otomotiv endüstrisinde kullanılan plastiklerin akımsız kaplama fiyatlarının düşürülmesi ve banyo israfının minimuma indirilmesi, daha çevreci kaplama teknolojisi daha cazip olacaktır.

Akımsız nikel kompozit kaplamalar, aşınmaya dayanıklı veya kendinden yağlayıcı kaplamalar ve diğer özel işlemler için parlak bir geleceğe sahiptirler. Gelecekte, yeni kompozit malzeme yeni faydalar ve özellikler sağlayabilir. Teknolojik gelişimler çoklu alaşımlar ve kompozitler, akımsız kaplama teknolojinin bir sonraki sınırı haline gelebilir. Kompozit kaplamalar, savunma sanayi ve akıllı malzemelerde kullanılmak üzere nikel ve diğer bileşenleri içeren mükemmel bir kaplama tabakası sağlayabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Gu, C., J. Lian, Li, G., Niu ,L., Jiang, Z., High corrosion-resistant Ni-P/Ni/NiP multilayer coatings on steel. *Surf. Coatings Technol.*, 197, 61–67, 2005.
- [2] Hunt, L.B., The early history of gold plating - A tangled tale of disputed priorities. *Gold Bull*, 6, 16–27, 1973.
- [3] Petro, R.A., *Modern Applications of Novel Electroless Plating Techniques* University of Windsor, Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2014.
- [4] Zywitzki , O., Nedon , W., Kopte, T., Modes ,T., Characterisation of baroque tin amalgam mirrors of the historical Green Vault in Dresden. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, 92, 123–126, 2008.
- [5] Brenner, A., Riddell, G.E., Nickel plating on steel by chemical reduction. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 37, 31–34, 1946.
- [6] Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys: Principles and practice*, 2. Cilt. Academic Press, 1–656, 1963.
- [7] Paunovic, M., Electroless deposition of copper. *Electroplat.*, 5, 433–436, 2010.
- [8] Ullal, Y., Chitharanjan Hegde A., Corrosion protection of electrodeposited multilayer nanocomposite Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 49, 161–167, 2013.
- [9] Tench, D., White, J., Enhanced Tensile Strength for Electrodeposited NickelCopper Multilayer Composites. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, 15, 2039–2040, 1984.
- [10] Yahalom, J., Zadok, O., Formation of composition-modulated alloys by electrodeposition. *J. Mater. Sci.*, 22, 499–503, 1987.
- [11] Thompson, D.A., Romankiw, L.T., Mayadas, A.F., Thin Film Magnetoresistors in Memory, Storage, and Related Applications. *IEEE Trans. Magn.*, 11, 1039–1050, 1987.

- [12] Saadatmand, M., Sadeghpour, S., Mohandesi, J.A., Optimisation of brass plating condition in plating of patented steel wire. *Surf. Eng.*, 27, 19–25, 1987.
- [13] Brian, E., Studies of bronze electrodeposition., Sheffield Hallam University, Materials Research Institute, Yüksek Lisans Tezi, 1992.
- [14] Faust, C.L., Electrodeposition of Alloys, 1930 to 1940. *Trans. Electrochem. Soc.*, 78, 383–421, 1940.
- [15] Field, S., The conditions which determine the composition of electrodeposited alloys. *Trans. Faraday Soc.*, 5, 172–194, 1909.
- [16] Sadana, Y.N., Zhang, Z.H., Electrodeposition of alloys XIX: Electrodeposition of lead-tin alloys. *Surf. Coatings Technol.*, 34, 109–121, 1988.
- [17] Stout, L.E., Burch, O.G., Langsdorf, A.S., Electrodeposition of Alloys, *Electrodepos. Alloy*, 57, 113–129, 1930.
- [18] Weisberg, L., Commercial Electrodeposition of Cobalt-Nickel Alloys. *Trans. Electrochem. Soc.*, 73, 435, 1938.
- [19] Agarwala, R., Agarwala, V., Sharma, R., Electroless Ni-P based nanocoating technology - A review. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, 36, 493–515, 2006.
- [20] Hyland, Lee, Electroless Deposition of Group Eight Metals, University of Hull, Doktora Tezi, 1995.
- [21] Durney, L.J., *Electroplating Engineering Handbook*, 4. Cilt. Springer US, 1–20, 1984.
- [22] Wood, R.J.K., Tribo-corrosion of coatings: A review. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 40, 5502–5521, 2007.
- [23] Mallory, J.B., Gleen O.; Hajdu, 'Electroless Plating: Fundamentals and Applications, 1. Cilt. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1–52, 1990.
- [24] Duncan, R.N., Electroless Nickel: Past, Present And Future. *Aesf Sur/Fin.*, 989–999, 2007.
- [25] Ohno, I., Electrochemistry of electroless plating. *Mater. Sci. Eng. A.*, 146, 33–49, 1991.

- [26] Graham, A.H., Lindsay, R.W., Read, H.J., The Structure and Mechanical Properties of Electroless. *J. Electrochem. Soc.*, 112, 401–413, 1965.
- [27] Sampath Kumar, P., Kesavan Nair, P., Effect of phosphorus content on the relative proportions of crystalline and amorphous phases in electroless NiP deposits. *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 671–674, 1994.
- [28] Hur, K.H., Jeong, J.H., Lee, D.N., Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits. *J. Mater. Sci.*, 25, 2573–2584, 1990.
- [29] Gorbunova, K.M., Ivanov, M. V., Moiseev, V.P., Electroless Deposition of nickel-boron alloys: mechanism of process, structure, and some properties of deposits. *J. Electrochem. Soc.*, 120, 613–618, 1973.
- [30] Bayes, M., Sinitskaya, I., Schell, K., House, R., Relationship between phosphorus content and physical properties of electroless nickel deposits. *Trans. Inst. Met. Finish*, 69, 140–144, 1991.
- [31] Riedel, W., *Electroless Nickel Plating*, ASM International, Ohio, 1991.
- [32] Gould, A.J., Electroless nickel—a wear resistant coating. *Trans. IMF.*, 66, 58–62, 1988.
- [33] Zhang, B., *Amorphous and nano alloys electroless depositions: technology, composition, structure and theory*. 1 Cilt. Chemical Industry Press, 1–749, 2015.
- [34] Van Gool, A.P., Boden, P.J., Harris, S.J., Corrosion Behaviour of some electroless nickel-phosphorus coatings. *Trans. Inst. Met. Finish*, 65, 108–114, 1988.
- [35] Flis, J., Duquette, D.J., Effect of phosphorus on anodic dissolution and passivation of nickel in near-neutral solutions. *Corrosion*, 41, 700–706, 1985.
- [36] Ogura, T., Malcomson, M., Fernando, Q., Mechanism of copper deposition in electroless plating. *Langmuir*, 6, 1709–1710, 1990.
- [37] Bieliński, J., Kamiński, K., Inorganic compounds in electroless copper deposition. *Surf. Coatings Technol.*, 31, 223–233, 1987.
- [38] Alkire, R.C., Kolb, D.M., Lipkowski, J., Ross, P.N., *Advances in electrochemical science and engineering*. VCH Publishers Inc, 1. Cilt. 1–41, 2013.

- [39] Honma, H., Kobayashi, T., Electroless copper deposition process using glyoxylic acid as a reducing agent. *J. Electrochem. Soc.*, 141, 730–733, 1994.
- [40] Pearlstein, F., Weightman, R.F., Electroless cobalt deposition from acid baths. *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1023–1028, 1974.
- [41] Chang, Y.H., Lin, C.C., Hung, M.P., Chin, T.S., The microstructure and magnetic properties of electroless-plated Co-B thin films. *J. Electrochem. Soc.*, 133, 985–988, 2019.
- [42] Ali, H.O., Christie, I.R.A., A review of electroless gold deposition processes. *Circuit World*, 11, 10–16, 1985.
- [43] Iacovangelo, C.D., Autocatalytic electroless gold deposition using hydrazine and dimethylamine borane as reducing agents. *J. Electrochem. Soc.*, 138(4), 976–982, 1991.
- [44] Gostin, E.L., Swan, S.D., Method and composition for plating by chemical reduction. U.S. Patent No 3,032,436, 1962.
- [45] Ohtani, Y., Horiuchi, A., Yamaguchi, A., Oyaizu, K., Yuasa, M., Non-cyanide electroless gold plating using polyphenols as reducing agents. *J. Electrochem. Soc.*, 153, C63–C66, 2006.
- [46] Molenaar, A., Coumans, J.J.C., Autocatalytic tin deposition. *Surf. Technol.*, 16, 265–275, 1982.
- [47] Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. *J. Alloys Compd.*, 571, 183–204, 2013.
- [48] Lahiri, A., Pulletikurthi, G., Endres, F., A review on the electroless deposition of functional materials in ionic liquids for batteries and catalysis. *Front. Chem.*, 7, 1–13, 2019.
- [49] Wang, F., Arai, S., Endo, M., Electrochemical preparation and characterization of nickel/ultra-dispersed ptfe composite films from aqueous solution. *Mater. Trans.*, 45, 1311–1316, 2004.
- [50] Domenech, S.C., Lima, E., Drago, V., De Lima, J.C., Borges, N.G., Avila, A.O.V., Soldi, V., Electroless plating of nickel-phosphorous on surfacemodified poly(ethylene terephthalate) films. *Appl. Surf. Sci.*, 220, 238–250, 2003.



- [51] Huang, T.C., Wei, M.C., Chen, H.I., Preparation of hydrogen-permselective palladium-silver alloy composite membranes by electroless co-deposition. *Sep. Purif. Technol.*, 32, 239–245, 2003.
- [52] Krishnan, K.H., John, S., Srinivasan, K.N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P.M., An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article. *Metall. Mater. Trans., A*, 37, 1917–1926, 2006.
- [53] Tashiro, K., Yamamoto, S., Ishikawa, K., Nakazato, J., Honma, H., Phosphorus Distribution in Electroless NiP Deposits. *J. Japan Inst. Electron. Packag.*, 5, 359–365, 2002.
- [54] Marshall, J.H., The Nickel Metal Catalyzed Decomposition of Aqueous Hypophosphite Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 130, 369–372, 1983.
- [55] Bindra, P., Roldan, J., Mechanisms of electroless metal plating III. Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions. *J. Appl. Electrochem.*, 17, 1254–1266, 1987.
- [56] Gutzeit, G., Catalytic nickel deposition from aqueous solution. I-IV. *Plat. Surf. Finish.*, 1, 1158–1160, 1959.
- [57] Guo, Z., Keong, K.G., Sha, W., Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating. *J. Alloys Compd.*, 358, 112–119, 2003.
- [58] Steinmetz, P., Alperine, S., Friant-Costantini, A., Josso, P., Electroless deposition of pure nickel, palladium and platinum. *Surf. Coatings Technol.*, 43–44, 500–510, 1990.
- [59] Bedingfield, P.B., Lewis, D.B., Datta, P.K., Gray, J.S., Wells, P.B., Studies of electroless nickel-boron alloy coatings. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 70, 19–23, 1992.
- [60] Agrawal, A., Sahu, K.K., An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *J. Hazard. Mater.*, 171, 61–75, 2009.
- [61] Wang, L., Zhao, L., Zhang, B., Hu, W., Shu, X., Sheng, X., Fang, Z., Crystallization study of electroless Fe-Sn-B amorphous alloy deposits. *J. Alloys Compd.*, 287, 234–238, 1999.
- [62] Georgieva, J., Armyanov, S., Electroless deposition and some properties of NiCu-P and Ni-Sn-P coatings. *J. Solid State Electrochem.*, 11, 869–876, 2007.

- [63] Liu, Y., Zhao, Q., Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anticorrosion properties. *Appl. Surf. Sci.*, 228, 57–62, 2004.
- [64] Liu, G., Yang, L., Wang, L., Wang, S., Chongyang, L., Wang, J., Corrosion behavior of electroless deposited Ni-Cu-P coating in flue gas condensate. *Surf. Coatings Technol.*, 204, 3382–3386, 2010.
- [65] Valova, E., Georgieva, J., Armyanov, S., Avramova, I., Dille, J., Kubova, O., Delplancke-Ogletree, M.P., Corrosion behavior of hybrid coatings: Electroless Ni-Cu-P and sputtered TiN. *Surf. Coatings Technol.*, 204, 2775–2781, 2010.
- [66] Yuan, X.Y., Xie, T., Wu, G.S., Lin, Y., Meng, G.W., Zhang, L.D., Fabrication of Ni-W-P nanowire arrays by electroless deposition and magnetic studies. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 23, 75–80, 2004.
- [67] Tien, S.K., Duh, J.G., Chen, Y.I., Structure, thermal stability and mechanical properties of electroless Ni-P-W alloy coatings during cycle test. *Surf. Coatings Technol.*, 177–178, 532–536, 2004.
- [68] Balaraju, J.N., Rajam, K.S., Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys. *Surf. Coatings Technol.*, 195, 154–161, 2005.
- [69] Wang, S.L., Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits. *Surf. Coatings Technol.*, 186, 372–376, 2004.
- [70] Valova, E., Georgieva, I., Armyanov S., Delplancke, J.-L., Tachev, D., Tsacheva, T., Dille, J., Incorporation of zinc in electroless deposited nickelphosphorus alloys: A comparative study of Ni-P and Ni-Zn-P coatings deposition, structure, and composition. *J. Electrochem. Soc.*, 148, C266–C273, 2001.
- [71] Mukhopadhyay, A., Barman, T.K., Sahoo, P., Tribological behavior of sodium borohydride reduced electroless nickel alloy coatings at room and elevated temperatures. *Surf. Coatings Technol.*, 321, 464–476, 2017.
- [72] Balaraju, J.N., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electroless Ni-P composite coatings. *J. Appl. Electrochem.*, 33, 807–816, 2003.
- [73] Agarwala, R.C., Agarwala, V., Electroless alloy / composite coatings: A review. *Sadhana*, 28, 475–493, 2003.
- [74] Guglielmi, N., Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1009–1012, 1971.

- [75] Pancreacious, J.K., Ulaeto, S.B., Ramya, R., Rajan, T.P.D., Pai, B.C., Metallic composite coatings by electroless technique—a critical review. *Int. Mater. Rev.*, 63, 488–512, 1971.
- [76] Berçot, P., Pea-Muoz, E., Pagetti, J., Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: An adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surf. Coatings Technol.*, 157, 282–289, 2002.
- [77] Gyftou, P., Stroumbouli, M., Pavlatou, E.A., Asimidis, P., Spyrellis, N., Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles. *Electrochim. Acta*, 50, 4544–4550, 2005.
- [78] Kariapper, A.M.J., Foster, J., Further Studies on the mechanism of formation of electrodeposited composite coatings. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 52, 87–91, 1974.
- [79] Celis, J.P., Roos, J.R., Buelens, C., A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1402–1408, 2019.
- [80] Fransaer, J., Celis, J.P., Roos, J.R., Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals. *J. Electrochem. Soc.*, 139, 413–425, 2019.
- [81] Matsubara, H., Abe, Y., Chiba, Y., Nishiyama, H., Saito, N., Hodouchi, K., Inoue, Y., Co-deposition mechanism of nanodiamond with electrolessly plated nickel films. *Electrochim. Acta*, 52, 3047–3052, 2019.
- [82] Hosseini, J., Bodaghi, A., Corrosion behaviour of electroless Ni-P-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings using Taguchi. *Surf. Eng.*, 29, 183–189, 2013.
- [83] Lin, C.S., Lee, C.Y., Chang, C.F., Chang, C.H., Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 200, 3690–3697, 2006.
- [84] Farzaneh, A., Mohammadi, M., Ehteshamzadeh, M., Mohammadi, F., Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 276, 697–704, 2006.
- [85] Shoeib, M.A., Kamel, M.M., Rashwan, S.M., Hafez, O.M., Corrosion behavior of electroless Ni-P/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Surf. Interface Anal.*, 47, 672–680, 2006.

- [86] Balaraju, J.N., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Solid State Electrochem.*, 5, 334–338, 2001.
- [87] Yuan, X., Hua, Z., Wang, L., Sun, D., Chen, S., Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the NiP/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings' properties. *Appl. Mech. Mater.*, 66–68, 1668–1675, 2011.
- [88] Yu, X., Wang, H., Yang, Z., Yin, P., Xin, X., XPS and AES investigation of two electroless composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 158, 335–339, 2000.
- [89] Ashassi-Sorkhabi, H., Eshaghi, M., Corrosion resistance enhancement of electroless Ni-P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles. *Corros. Sci.*, 77, 185–193, 2013.
- [90] Szasz, A., Fabian, D.J., Paal, Z., Kojnok, J., Chemical Mechanisms in Electroless Deposition. *J. Non. Cryst. Solids*, 103, 21–27, 1988.
- [91] Oraon, B., Majumdar, G., Ghosh, B., Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing. *Mater. Des.*, 29, 1412–1418, 2008.
- [92] Palaniappa, M., Seshadri, S.K., Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings. *Wear*, 265, 735–740, 2008.
- [93] Reddy, V.V., Ramamoorthy, B., Nair, P.K., A study on the wear resistance of electroless Ni-P/Diamond composite coatings. *Wear*, 239, 111–116, 2000.
- [94] Alirezaei, S., Monirvaghefi, S.M., Salehi, M., Saatchi, A., Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\alpha$ ) electroless composite coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 184, 170–175, 2004.
- [95] Makkar, P., Agarwala, R.C., Agarwala, V., Wear characteristics of mechanically milled TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated in electroless Ni-P coatings. *Adv. Powder Technol.*, 25, 1653–1660, 2014.
- [96] Franco, M., Sha, W., Malinov, S., Liu, H., Micro-scale wear characteristics of electroless Ni-P/SiC composite coating under two different sliding conditions. *Wear*, 317, 254–264, 2014.
- [97] Matik, U., Structural and wear properties of heat-treated electroless Ni-P alloy and Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings on iron based PM compacts. *Surf. Coatings Technol.*, 302, 528–534, 2016.

- [98] Shu, X., Wang, Y., Liu, C., Gao, W., Microstructure and properties of Ni-BTiO<sub>2</sub> nano-composite coatings fabricated by electroless plating. *Mater. Technol.*, 30, A41–A45, 2015.
- [99] Liu, Y.Y., Yu, J., Huang, H., Xu, B.H., Liu, X.L., Gao, Y., Dong, X.L., Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 201, 7246–7251, 2007.
- [100] Ekmekci, D., Bülbül, F., Preparation and characterization of electroless Ni-B/nano-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and CuO composite coatings. *Bull. Mater. Sci.*, 38, 761–768, 2015.
- [101] Kato, K., Wear in relation to friction - A review. *Wear*, 241, 151–157, 2000.
- [102] Wang, L.Y., Tu, J.P., Chen, W.X., Wang, Y.C., Liu, X.K., Olk, C., Cheng, D.H., Zhang, X.B., Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings. *Wear*, 254, 1289–1293, 2003.
- [103] Wang, S., Huang, X., Gong, M., Huang, W., Microstructure and mechanical properties of Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowire electroless composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 357, 328–332, 2015.
- [104] Sivandipoor, I., Ashrafizadeh, F., Synthesis and tribological behaviour of electroless Ni-P-WS<sub>2</sub> composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 263, 314–319, 2012.
- [105] Sadhir, M.H., Saranya, M., Aravind, M., Srinivasan, A., Siddharthan, A., Rajendran, N., Comparison of in situ and ex situ reduced graphene oxide reinforced electroless nickel phosphorus nanocomposite coating. *Appl. Surf. Sci.*, 320, 171–176, 2014.
- [106] Li, Z., Wang, J., Lu, J., Meng, J., Tribological characteristics of electroless NiP-MoS<sub>2</sub> composite coatings at elevated temperatures. *Appl. Surf. Sci.*, 264, 516–521, 2013.
- [107] Kanani, N., *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*, 1. Cilt. Elsevier, 1–342, 2004.
- [108] Yli-Pentti, A., Electroplating and electroless plating. *Compr. Mater. Process.*, 4, 277–306, 2014.
- [109] Lashmore, D.S., Dariel, M.P., Electrodeposited Cu-Ni textured superlattices. *Electrochem. Soc.*, 135, 1218–1221, 1988.

- [110] Barker, D., Electroless deposition of metals and alloys. *Trans. IMF.*, 71, 121–124, 1993.
- [111] Apachitei, I., Duszczyk, J., Katgerman, L., Overkamp, P.J.B., Electroless NiP composite coatings: The effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating. *Scr. Mater.*, 38, 1347–1353, 1998.
- [112] Parkinson, R., Properties and applications of electroless nickel. *Nickel Dev. Inst. Publ.*, 33, 1–37 1997.
- [113] Das, S.K., Prasamta, S., A parametric investigation of the friction performance of electroless Ni-B coatings. *Lubr. Sci.*, 23, 81–97, 2011.
- [114] Mukhopadhyay, A., Barman, T.K., Effects of heat treatment on tribological behavior of electroless Ni–B coating at elevated temperatures. *Surf. Rev. Lett.*, 25, 1–22, 2018.
- [115] Oliver, W.C., Pharr, G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 7, 1564–1583, 1992.
- [116] Sridhar, N., Udaya Bhat, K., Effect of deposition time on the morphological features and corrosion resistance of electroless Ni-high P coatings on aluminium. *J. Mater.*, 2013, 1–7, 2013.
- [117] Hadian, S.E., Gabe, D.R., Residual stresses in electrodeposits of nickel and nickel-iron alloys. *Surf. Coatings Technol.*, 122, 118–135, 1999.
- [118] De Carvalho, L.G., Andrade, M.S., Plaut, R.L., Souza, F.M., Padilha, A.F., A Dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 maraging steels during continuous heating rates. *Mater. Res.*, 16, 740–744, 2013.
- [119] Kinast, J., Hilpert, E., Rohloff, R.R., Gebhardt, A., Tünnermann, A., Thermal expansion coefficient analyses of electroless nickel with varying phosphorous concentrations. *Surf. Coatings Technol.*, 259, 500–503, 2014.
- [120] Sakita, A.M.P., Della Noce, R., Magnani, M., Fugivara, C.S. V Benedetti, A., electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B alloys by using boric acid as boron source. *ECS Electrochem. Lett.*, 3, 10–12, 2014.
- [121] Anik, M., Körpe, E., Şen, E., Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surf. Coatings Technol.*, 202, 1718–1727. 2008.

- [122] Akyol, A., Algul, H., Uysal, M., Akbulut, H., Alp, A., A novel approach for wear and corrosion resistance in the electroless Ni-P-W alloy with CNFs codepositions. *Appl. Surf. Sci.*, 453, 2018.
- [123] Yoon, J.W., Park, J.H., Shur, C.C., Jung, S.B., Characteristic evaluation of electroless nickel-phosphorus deposits with different phosphorus contents. *Microelectron. Eng.*, 84, 2552–2557, 2007.
- [124] Selvi, V.E., Chatterji, P., Subramanian, S., Balaraju, J.N., Autocatalytic duplex Ni-P/Ni-W-P coatings on AZ31B magnesium alloy. *Surf. Coatings Technol.*, 240, 103–109, 2014.
- [125] Saito, T. E., Sato, Matsuoka, M., Iwakura, C., Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent. *J. Appl. Electrochem.*, 28, 559–563, 1998.
- [126] Park, S.H., Lee, D.N., A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits. *J. Mater. Sci.*, 23, 1643–1654, 1988.
- [127] Apachitei, I., Duszczyk, J., Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance. *Surf. Coatings Technol.*, 132, 89–98, 2000.
- [128] Qin, W., Microstructure and corrosion behavior of electroless Ni-P coatings on 6061 aluminum alloys. *J. Coatings Technol. Res.*, 8, 135–139, 2011.
- [129] Martyak, N.M., Characterization of Thin Electroless Nickel Coatings. *Chem. Mater.*, 6, 1667–1674, 1994.
- [130] Martyak, N.M., Drake, K., Peak-profile analysis of electroless nickel coatings. *J. Alloys Compd.*, 312, 30–40, 2000.
- [131] Balaraju, J.N., Ezhil Selvi, V., Rajam, K.S., Electrochemical behavior of nanocrystalline Ni-P alloys containing tin and tungsten. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.*, 46, 686–691, 2010.
- [132] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electroless Ni-B coatings: Preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surf. Coatings Technol.*, 190, 115–121, 2005.
- [133] Wang, Z.C., Jia, F., Yu, L., Qi, Z.B., Tang, Y., Song, G.L., Direct electroless nickel-boron plating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coatings Technol.*, 206, 3676–3685, 2012.

- [134] Vitry, V., Kanta, A.F., Dille, J., Delaunois, F., Structural state of electroless nickel-boron deposits (5wt.% B): Characterization by XRD and TEM. *Surf. Coatings Technol.*, 206, 3444–3449, 2012.
- [135] Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *J. Alloys Compd.*, 365, 197–205, 2004.
- [136] Chou, Y.H., Sung, Y., Bai, C.Y., Der Ger, M., Effects of molybdate concentration on the characteristics of Ni-Mo-P diffusion barriers grown by nonisothermal electroless deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 155, 2008.
- [137] Osaka, T., Takano, N., Kurokawa, T., Kaneko, T., Ueno, K., Characterization of chemically-deposited NiB and NiWB thin films as a capping layer for ULSI application. *Surf. Coatings Technol.* 169–170, 124–127, 2003.
- [138] Szczygieł, B., Turkiewicz, A., Serafińczuk, J., Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO<sub>2</sub>, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO<sub>2</sub> coatings deposited by electroless method. *Surf. Coatings Technol.*, 202, 1904–1910, 2008.
- [139] Narayanan, T.S.N.S., Selvakumar, S., Stephen, A., Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: preparation and characteristics. *Surf. Coatings Technol.*, 172, 298–307, 2003.
- [140] Narayanan, T.S.N.S., Stephan, A., Guruskanthan, S., Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: Preparation and characteristics. *Surf. Coatings Technol.*, 179, 56–62, 2004.
- [141] Hu, W., Wu, L., Wang, L., Zhang, B., Guan, H., Crystallization of amorphous NiCuB alloys obtained by electroless plating. *Physica B*, 212, 195–200, 1995.
- [142] Stremmsdoerfer, G., Omidvar, H., Roux, P., Meas, Y., Ortega-Borges, R., Deposition of thin films of Ni-P and Ni-B-P by dynamic chemical plating. *J. Alloys Compd.*, 466, 391–397, 2008.
- [143] Sampath Kumar, P., Kesavan Nair, P., Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits. *J. Mater. Process. Technol.*, 56, 511–520, 1996.
- [144] Jiaqiang, G., Yating, W., Lei, L., Bin, S., Wenbin, H., Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys. *Mater. Lett.*, 1665–1669, 2005.
- [145] Keong, K.G., Sha, W. S., Malinov, Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content. *J. Alloys Compd.*, 192–199, 2002.



- [146] Balaraju, J.N., Jahan, S.M., Jain, A., Rajam, K.S., Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten. *J. Alloys Compd.*, 1–2, 319–327, 2007.
- [147] Pal, S., Verma, N., Jayaram, V., Biswas, S.K., Riddle, Y., Characterization of phase transformation behaviour and microstructural development of electroless Ni-B coating. *Mater. Sci. Eng. A.*, 528(28), 8269–8276, 2011.
- [148] Zhang, Y.Z., Yao, M., Studies of electroless nickel deposits with low phosphorus content. *Trans. Inst. Met. Finish*, 77, 78–83, 1999.
- [149] Ogihara, H., Udagawa, K., Saji, T., Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films. *Surf. Coatings Technol.*, 206, 2933–2940, 2012.
- [150] Vitry, V., Sens, A., Delaunois, F., Comparison of various electroless nickel coatings on steel: Structure, hardness and abrasion resistance. *Mater. Sci. Forum.*, 783, 1405–1413, 2014.
- [151] López, J.R., Méndez, P.F., Pérez-Bueno, J.J., Trejo, G., Stremmsdoerfer, G., Meas, Y., The effect of boron content, crystal structure, crystal size on the hardness and the corrosion resistance of electrodeposited Ni-B coatings. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 4231–4244, 2016.
- [152] Tsai, Y.-Y., Wu, F.-B., Chen, Y.-I., Peng, P.-J., Duh, J.-G., Tsai, S.-Y., Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits. *Surf. Coatings Technol.*, 146, 502–507, 2011.
- [153] Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-Zn Ternary Alloy Coatings. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 5520–5536, 2014.
- [154] Tai-xiang, J., Hui-huang, W., Deposition and characterization of electroless nickel- phosphorus-boron coatings from acidic bath. *China Acad. J. Electron. Publ. House*, 6, 17–24, 2000.
- [155] El-Mallah, A.T., Abbas, M.H., Aly, I.H., Younan, M.M., Autocatalytic (electroless) deposition of nickel-phosphorus-boron alloys: part 111. deposit properties. *Met. Finish*, 24, 23–28, 1993.
- [156] Wu, F.B., Tien, S.K., Tsai, Y.Z., Duh, J.G., Phase transformation and hardness of the Ni-P-Al ternary coatings under thermal annealing. *Thin Solid Films*, 494, 151–154, 2006.

- [157] Carlton, C.E., Ferreira, P.J., What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials. *Acta Mater.*, 55, 3749–3756, 2007.
- [158] Sribalaji, M., Asiq Rahman, O.S., Laha, T., Keshri, A.K., Nanoindentation and nanoscratch behavior of electroless deposited nickel-phosphorous coating. *Mater. Chem. Phys.* 177, 220–228, 2016.
- [159] Ashby, M., Shercliff, H., Cebon, D., *Materials Engineering, Science, Processing and Design*, 4. Cilt. Elsevier, 1–806, 2018.
- [160] Takeuchi, S., The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals, *Scr. Mater.*, 44: 1483–1487, 2001.
- [161] Schaefer, H.E., Würschum, R., Birringer, R., Gleiter, H., Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B.*, 38, 9545–9554, 1988.
- [162] Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, Erratum: The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P. *Scr. Mater.*, 49, 105, 2003.
- [163] Leyland, A., Matthews, A., On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear.*, 246, 1–11, 2000.
- [164] Hong, S., Wu, Y.P., Wang, B., Zhang, J.F., Zheng, Y., Qiao, L., Nanomechanical properties and dry sliding wear behavior of conventional and nanostructured WC-CoCr coatings prepared by HVOF spraying. *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, 11, 1135–1143, 2016.
- [165] Lancaster, J.K., The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli. *Br. J. Appl. Phys.*, 14, 497–505, 1963.
- [166] Ma, C., Wang, S.C., Wang, L.P., Walsh, F.C., Wood, R.J.K., The role of a tribofilm and wear debris in the tribological behaviour of nanocrystalline NiCo electrodeposits. *Wear*, 306, 296–303, 2013.
- [167] Algul, H., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Cetinkaya, T., Akbulut, H., Alp, A., The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel-graphene nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.*, 359, 340–348, 2015.
- [168] Sahoo, P., Das, S.K., Tribology of electroless nickel coatings - A review. *Mater. Des.*, 32, 1760–1775, 2011.

- [169] Feldstein, M.D., Surpassing Chrome plating with composite electroless nickel coatings. *Chrome Cadmium Altern. Konf.*, Pittsburgh, 1–10, 2000.
- [170] Eslami, M., Saghafian, H., Golestani-Fard, F., Robin, A., Effect of electrodeposition conditions on the properties of Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 300, 129–140, 2014.
- [171] Ramesh, C.S., Keshavamurthy, R., Channabasappa, B.H., Pramod, S., Friction and wear behavior of Ni-P coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reinforced Al6061 composites. *Tribol. Int.*, 43, 623–634, 2010.
- [172] Dong, D., Chen, X.H., Xiao, W.T., Yang, G.B., Zhang, P.Y., Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO<sub>2</sub> composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 7051–7055, 2009.
- [173] Bartos, P.J., Hughes, J.J., Trtik, P., Zhu, W., *Nanotechnology in Construction*, 1. Cilt. Royal Society of Chemistry, 1–376, 2007.
- [174] Ma, M., Sun, W.C., Zhang, Y.G., Liu, X.J., Dong, Y.R., Zi, J.Y., Xiao, Y., Effect of TiC particles concentration on microstructure and properties of NiTiC composite coatings. *Mater. Res.*, 22, 1–10, 2019.
- [175] Algul, H., Gul, H., Uysal, M, Alp, A, Akbulut, H., Tribological properties of TiO<sub>2</sub> reinforced nickel based mmcs produced by pulse electrodeposition technique. *Trans. Indian Inst. Met.*, 68, 79–87, 2014.
- [176] Wu, Y., Liu, H. B., L., Shen, W., Liu, Hu, The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. *Tribol. Int.*, 39, 553–559, 2006.
- [177] Afroukhteh, S., Dehghanian, C., Emamy, M., Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of it's corrosion property. *Appl. Surf. Sci.*, 258, 2597–2601, 2012.
- [178] Li, B., Zhang, W., Microstructural, surface and electrochemical properties of pulse electrodeposited Ni-W/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>nanocomposite coating. *Ceram. Int.*, 44, 19907–19918, 2018.
- [179] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electrodeposited Ni-B-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>composite coating: Preparation and evaluation of its characteristic properties. *J. Alloys Compd.*, 466, 412–420, 2008.

- [180] Li, B., Mei, T., Li, D., Du, S., Zhang, W., Structural and corrosion behavior of Ni-Cu and Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub> composite coating electrodeposited from sulphatecitrate bath at low Cu concentration with additives. *J. Alloys Compd.*, 804, 192–201, 2008.
- [181] Li, B., Zhang, W., Synthesis of Ni–Co–ZrO<sub>2</sub> nanocomposites doped with ceria particles via electrodeposition as highly protective coating. *J. Alloys Compd.*, 820, 1–13, 2020.
- [182] Kumaraguru, S., Kumar, G.G., Raghu, S., Gnanamuthu, R.M., Fabrication of ternary Ni-TiO<sub>2</sub>-TiC composite coatings and their enhanced microhardness for metal finishing application. *Appl. Surf. Sci.*, 447, 463–470, 2018.
- [183] Zerr, A., Kempf, M., Schwarz, M., Kroke, E., Göken, M., Riedel, R., Elastic Moduli and Hardness of Cubic Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 86–90, 2004.
- [184] Islam, M., Azhar, M.R., Khalid, Y., Khan, R., Abdo, H.S., Dar, M.A., Oloyede, O.R., David Burleigh, T., Electroless Ni-P/SiC nanocomposite coatings with small amounts of sic nanoparticles for superior corrosion resistance and hardness. *J. Mater. Eng. Perform.*, 24, 4835–4843, 2015.
- [185] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Wear resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *J. Mater. Sci.*, 44, 433–440, 2009.
- [186] Ramesh, C.S., Keshavamurthy, R., Channabasappa, B.H., Ahmed, A., Microstructure and mechanical properties of Ni-P coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reinforced Al6061 composites. *Mater. Sci. Eng. A.*, 502, 99–106, 2009.
- [187] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electroless Ni-BSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coating: Deposition and evaluation of its characteristic properties. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 42, 920–927, 2009.
- [188] Wu, F.B., Tien, S.K., Chen, W.Y., Duh, J.G., Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 177–178, 312–316, 2004.
- [189] Reddy, R.M., Praveen, B.M., Chandrappa, K.G., Nayana, K.O., Generation of Ni–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites by DC, PC and PRC electrodeposition methods. *Surf. Eng.*, 32, 501–507, 2016.

- [190] Balaraju, J.N., Ezhil Selvi, V., Rajam, K.S., Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *Mater. Chem. Phys.*, 120, 546–551, 2010.
- [191] Krishnaveni, K., Narayanan, T.S.N.S., Seshadri, S.K., Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *J. Alloys Compd.*, 480, 765–770, 2009.
- [192] Sarret, M., Müller, C., Amell, A., Electroless NiP micro- and nano-composite coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 201, 389–395, 2006.
- [193] Gül, H., Kilic, F., Uysal, M., Aslan, S., Alp, A., Akbulut, H., Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.*, 258, 4260–4267, 2012.
- [194] Woydt, M., Skopp, A., Dörfel, I., Witke, K., Wear engineering oxides/antiwear oxides. *Tribol. Trans.*, 42, 21–31, 1999.
- [195] Vojtěch, D., Properties of hard Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-P-SiC coatings on Al-based casting alloys. *Mater. Manuf. Process.*, 24, 754–757, 2009.
- [196] Karbasi, M., Yazdian, N., Vahidian, A., Development of electro-co-deposited Ni-TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 207, 587–593, 2012.
- [197] Grosjean, A., Rezrazi, M., Takadoum, J., Berçot, P., Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. *Surf. Coatings Technol.*, 137, 92–96, 2001.
- [198] Gao, Y., Zheng, Z.J., Zhu, M., Luo, C.P., Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures. *Mater. Sci. Eng. A.*, 381, 98–103, 2004.

## ÖZGEÇMİŞ

Hasan ALGÜL, 1990 yılında Bursa'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Başaran İlköğretim Okulu'nda 2004 yılında, lise eğitimini ise Gazi Anadolu Lisesi'nde 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. Ardından Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlayan Hasan Algül, 2014 yılında aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimi başlayan Hasan ALGÜL halen Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.